

Sitzungsberichte

Bayerische Akademie der Wissenschaften
Mathematisch-Naturwissenschaftliche Klasse, ...

Sitzungsberichte

der

mathematisch-physikalischen Classe

der

k. b. Akademie der Wissenschaften

zu München.

Band V. Jahrgang 1875.

München.
Akademische Buchdruckerei von F. Straub.
1875.

In Commission bei G. Franz.

Uebersicht

des Inhalts der Sitzungsberichte Band V Jahrgang 1875.

Oeffentliche Sitzung zur Feier des 116. Stiftungstages der k. Akademie vom 30. März 1875.

Sitzung vom 2. Januar.

Sitzung vom 6. Februar.

Sitzung vom 6. März.

Sitzung vom 5. Juni.

Sitzung vom 3. Juli.

Sitzung vom 5. November.

Sitzung vom 4. December.

Sitzung vom 2. Januar 1875.

Mathematisch-physikalische Classe.

Herr **Erlenmeyer** spricht:

„Ueber die relative Constitution der Allylverbindungen und Trimethylenverbindungen".

Im Jahre 1871 hat Herr F. Geromont [1]) in meinem Laboratorium bei Gelegenheit einer experimentellen Arbeit über die relative Constitution der Allylverbindungen durch Addition von Bromwasserstoff zu Allylbromür neben dem schon bekannten Propylenbromür ein neues mit diesem metameres Bromür erhalten, welches er als Trimethylenbromür bezeichnete. Er drückte die relative Constitution der beiden Bromüre durch folgende Formeln aus:

CH_3	CH_2Br
|	|
$CHBr$	CH_2
|	|
CH_2Br	CH_2Br
Propylenbromür (Methylaethylenbromür)	Trimethylenbromür

1) Berichte d. deutsch. chem. Ges. 4. 548. verl in der Sitzung vom 12. Juni 1871.

Das Trimethylenbromür zeigte einen Siedepunkt von 160° bis 163° uncorr. unter 719 Mm. Druck und ein spec. Gewicht von 2,0177 bei 0°.

Es liess sich sehr leicht von dem Propylenbromür durch sein Verhalten zu weingeistigem Kali unterscheiden. Während das letztere Bromür durch das genannte Reagens im Ueberschuss in Allylen verwandelt wird, liefert das neue Bromür Allyläthyläther.

Durch essigsaures Silber wurde aus dem Trimethylenbromür ein Diessigester dargestellt, welcher unter 717 Mm. Druck bei 203 bis 205° siedete. Beim Verseifen mit Baryt wurde er in einen Glycol verwandelt, welcher nach vorläufiger Beobachtung zwischen 208° und 218° überdestillirte. Die Zusammensetzung der genannten Verbindungen war durch Analysen festgestellt worden.

Herr Geromont schloss aus seinen Versuchen dass der aus dem neuen Bromür dargestellte Glycol der Alkohol der Aethylenmilchsäure resp. Malonsäure sei und behielt sich ausdrücklich die Fortsetzung seiner Untersuchungen vor.

In der Sitzung vom 26. Februar 1872 legte Herr A. Würtz der Pariser Akademie eine Arbeit von Herrn Reboul vor, bei welcher dieser durch Addition von Bromwasserstoff zu Allylbromür dasselbe Bromür, welches Herr Geromont als Trimethylenbromür bezeichnet, erhalten hatte. Herr Reboul nannte dasselbe, nicht nur weil es aus Allylbromür und Bromwasserstoff entstanden war, sondern auch weil es wie er ebenfalls gefunden hatte durch weingeistiges Kali in Allyläthyläther übergeführt wird, Bromhydrat des Allylbromürs. Herr Würtz macht hierzu in den Compt. rendus 74. 616 folgende Anmerkung:

„Dieser Körper (das Bromhydrat des Allylbromürs) wurde vor Kurzem von Hrn. F. Geromont in einer Notiz

(Berichte der deutsch. chem. Gesellsch. 4. 548. 1871. No. 10) beschrieben. Es ist noch kein Auszug dieser Notiz in einem französischen Journal erschienen und Herr Reboul hatte sicherlich keine Kenntniss davon. Alle Chemiker werden anerkennen, dass seine vorliegenden Untersuchungen sich in der natürlichsten Weise an seine früheren Entdeckungen, die überdiess von Herrn Geromont citirt wurden, anschliessen. Dieser letztere Chemiker nimmt an, dass das bei 160 bis 163° siedende Bromür, welches er neben Propylenbromür durch die Wirkung von Bromwasserstoff auf Allylbromür erhalten hat, das Bromür des normalen Propylens ist, welches er Trimethylenbromür nennt. Im Interesse der Wahrheit habe ich es für nöthig gehalten, diese Beobachtung der so genauen Notiz des Herrn Reboul beizufügen."

Man sieht aus der Mittheilung von Reboul deutlich, dass er über die Constitution seines „Bromhydrats des Allylbromürs" noch im Unklaren war. Durch die Notiz von Geromont, auf welche er durch die Anmerkung von Würtz aufmerksam gemacht wurde, ist er in den Stand gesetzt worden, die von ihm dargestellten Verbindungen nach ihrer Constitution von einander zu unterscheiden; denn als er im nächsten Jahre über die entsprechenden Chlorüre Mittheilung machte, wusste er dieselben in Constitutionsformeln auszudrücken. (Compt. rend. 76. 1270.)

Wenn sich Herr Würtz darauf beruft, dass sich die Arbeit des Herrn Reboul über die Additionsproducte von Bromwasserstoff zu Allylbromür in der natürlichsten Weise an dessen frühere Entdeckungen anschliesst, so lässt sich das nicht bestreiten und wenn man nachsichtig sein will, so kann man sogar für die Unbekanntschaft des Hrn. Reboul mit der Arbeit von Geromont einen Entschuldigungsgrund in dem Umstand erblicken, dass von der Notiz von

Geromont noch kein Auszug in einem französischen Journal erschienen war, wiewohl Herr Reboul Gelegenheit gehabt hätte, mit dem Original nicht nur in den Berichten der deutsch. chem. Gesellschaft sondern auch in Liebigs Annalen 158. 369 bekannt zu werden. Weniger leicht wird es sich jedoch rechtfertigen lassen, dass Herr Reboul, nachdem er durch Herrn Geromont über die Constitution des Brombydrats des Allylbromürs aufgeklärt war, ohne Bedenken in die Arbeit dieses Chemikers eingreift, den zweifach Essigsäure-Trimethylenester und daraus den Glycol noch einmal darstellt und seine betreffende Notiz[2]) sehr naiv mit folgenden Worten schliesst: „Ich werde sehr bald auf dieses wahre Homologe des Glycols, welches Herr Geromont flüchtig gesehen hat und dessen Studium, das ich verfolge, Resultate liefern wird, die des Interesses werth sind, zurückkommen.“

Ich will nun zunächst bemerken, dass Herr Geromont durch seinen Uebertritt in die Technik seine Arbeit vor 1 ½ Jahren unterbrechen musste, dass aber seitdem die Untersuchung der Trimetylenverbindungen und der Abkömmlinge derselben in meinem Laboratorium fortgesetzt wird.

Es könnte nun auffallen, dass wir beim Erscheinen der oben citirten Notiz mit dem angegebenen Schlusssatz Herrn Reboul gegenüber nicht sofort reclamirt haben. Dass diess damals unterlassen wurde hat seinen Grund darin, dass ich mich nur im äussersten Nothfall zu einer Reclamation bewegen lasse, in dem vorliegenden Fall aber die gewiss berechtigte Vermuthung hegte, Hr. Reboul, welchem die deutsche Sprache fremd zu sein scheint, werde schon von seinen deutsch verstehenden Collegen darauf aufmerk-

2) Compt. rend. 78. 1773.

sam gemacht werden, dass die von ihm wieder entdeckten Verbindungen bereits dargestellt waren und Hr. Geromont sich ausdrücklich die Fortsetzung seiner Untersuchung vorbehalten hat. Dass sich meine Vermuthung nicht bestätigt hat, beweist eine weitere Mittheilung des Herrn Reboul[3]) „Ueber die Aether des Normalpropylglycols". Ich bin desshalb genöthigt zu erklären,

1) dass Herr Geromont bei seinem Austritt aus meinem Laboratorium die weiter unten folgenden Thatsachen festgestellt hatte;

2) dass ich seitdem, zum Theil in Gemeinschaft mit Herrn A. Kaysser, mit dem Studium der Oxydationsprodukte des Trimethylenglycols und seiner Abkömmlinge, welche durch verschiedene Oxydationsmittel entstehen, sowie mit dem Aufbau kohlenstoffreicherer Körper mit Hülfe von Trimetylenverbindungen beschäftigt bin und dass ich mir die Mittheilung der dabei gewonnenen Resultate vorbehalte.

Herr Geromont hatte gefunden, dass der vollkommen reine Trimethylenglycol unter 720,5 Mm. Druck bei 210,5° (Quecksilberfaden ganz im Dampf) siedet und bei 0° das spec. Gew. 1,0652 besitzt. Mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure behandelt liefert der Trimethylenglycol sehr viel Acroleïn, mit verdünnter Salpetersäure erhitzt Glycolsäure, mit übermangansaurem Kali bei gewöhnlicher Temperatur Oxalsäure und Kohlensäure.

Durch Chlorwasserstoff wird Trimethylenglycol zuerst in das Monochlorhydrin (Siedepunkt 157—159° [4]) unter 716 Mm. Druck. Spec. Gew. bei 0° 1,1464) und dann in das Dichlorhydrin d. i. Trimethylenchlorür verwandelt (Siedepunkt 118°,5[4]) unter 711 Mm. Druck. Spec. Gew. bei 0° 1,2093).

---

3) Compt. rend. 79. 169.

4) In beiden Fällen Quecksilberfaden ganz im Dampf.

Das Monochlorhydrin liefert bei der Oxydation mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure neben anderen Produkten eine Monochlorpropionsäure, welche sich in eine Hydroxysäure überführen liess, aus der mit Jodwasserstoff eine Jodpropionsäure von der Zusammensetzung und den Eigenschaften der β Jodpropionsäure von Beilstein gebildet wird.

Es ist hiernach wohl kein Zweifel, dass die oben angeführte Hydroxysäure mit der Hydracrylsäure von Wislicenus identisch ist und als Aethylenmilchsäure angesehen werden muss.

Herr Erlenmeyer spricht ferner:

„Ueber verschiedene phosphorsaure Salze".

Vor einem Jahr habe ich die ersten Resultate einer eingehenden Untersuchung der Verbindungen, welche in den sogenannten Superphosphaten vorkommen können, an dieser Stelle mitgetheilt. Seit jener Zeit habe ich diese Arbeit mit meinem Privatassistenten Herrn Otto Heinrich, der ausschliesslich damit beschäftigt ist, ununterbrochen fortgesetzt. Zunächst wurden die phosphorsauren Salze des Manganoxyduls, der Thonerde, des Eisenoxyds und des Eisenoxyduls der Untersuchung unterworfen. Dieselbe ist zwar noch nicht ganz abgeschlossen, aber ich bin genöthigt, die bisher gewonnenen zum Theil noch unvollständigen Resultate zu veröffentlichen, weil Herr Millot[1]) eine ähnliche Untersuchung begonnen und bereits eine Mittheilung über phosphorsaure Salze des Eisenoxyds und der Thonerde gemacht hat.

1) Compt. rend. 78. 1134 u. Bull. soc. chim. 22. 242.

Im Hinblick auf die Darstellungsweise der Superphosphate und auf die Eigenschaft derselben, bei längerem Aufbewahren im Gehalt an löslicher Phosphorsäure „zurückzugehen", war es natürlich unsere erste Aufgabe, die sauren Salze der oben genannten Metalloxyde darzustellen und ihr Verhalten unter dem Einfluss der Luft, des Wassers etc. zu studiren.

1. Manganophosphate.

$Mn_2 (PO_4H_2)_4 + 4H_2O$.[2]) *Saures phosphorsaures Manganoxydul (Monomanganophosphat).*

Durch Auflösen von Schwefelmangan oder kohlensaurem Mangan in überschüssiger Phosphorsäure und Verdampfen der Lösung zur Krystallisation erhalten, stellt es concentrisch gruppirte vierseitige Prismen von rother Farbe dar die bei 100° $4H_2O$ verlieren. An trockner Luft unveränderlich, zerfliesst es in feuchter Luft unter Abscheidung von Krystallen des Dimanganophosphats $Mn_2(PO_4H)_2+6H_2O$. Das letztere scheidet sich auch aus, wenn man das saure Salz mit kaltem Wasser behandelt. Giesst man die über den ausgeschiedenen Krystallen stehende Flüssigkeit ab und erhält sie längere Zeit im Kochen so schlägt sich ein rosa farbenes Krystallpulver von der Zusammensetzung: $(Mn_2)_5(PO_4)_4(PO_4H)_4+8H_2O$ daraus nieder.

2. Aluminiumphosphate.

$Al_2 (PO_4H_2)_6$. *Saure phosphorsaure Thonerde. (Monoaluminiumphosphat).*

Dieses bisher nicht bekannte Salz wird durch Abdampfen einer Lösung von Trialuminiumphosphat in überschüssiger Phosphorsäure auf dem Wasserbad als blendendweisses Krystallmehl erhalten. Die deutlich ausgebildeten

2) Vgl. auch Heintz Pogg. Ann. 74. 449.

mikroscopischen Prismen ziehen sehr begierig Wasser aus der Luft an und zerfliessen zu einem klaren Syrup, aus welchem sich nach längerer Zeit perlmutterglänzende sechsseitige Blättchen abscheiden, von folgender Zusammensetzung:

$$Al_2 (PO_4H), (PO_4H_2)_4 + 2H_2O.$$

Das saure Salz löst sich in Wasser ohne Zersetzung, eine concentrirte Lösung kann sogar gekocht werden ohne sich zu trüben, eine verdünnte Lösung scheidet dagegen beim Kochen ein weisses Pulver aus von der Zusammensetzung $Al_2(PO_4)_2 + 4H_2O$, das sich beim Erkalten um so rascher wieder löst, je verdünnter die ursprüngliche Lösung war. Durch wiederholtes Kochen und Heissfiltriren lässt sich eine verdünnte Lösung des sauren Salzes in das Trialuminiumphosphat und freie Phosphorsäure spalten.

3. Eisenphosphate.

$\overset{VI}{Fe_2}(PO_4H_2)_6$ *saures phosphorsaures Eisenoxyd (Monoferriphosphat).*

Durch Abdampfen einer Lösung von Eisenoxyd oder Triferriphosphat in überschüssiger Phosphorsäure auf dem Wasserbad erhält man dieses neue Salz als ein aus röthlichen rhombischen Tafeln bestehendes Krystallmehl das aus der Luft rasch Wasser anzieht und unter Abscheidung von rothen Krystallrinden zerfliesst. Auch beim Verdunsten einer Lösung von Triferriphosphat in Phosphorsäure unter der Glocke über Schwefelsäure erhält man solche Krystallrinden von der Zusammensetzung $\overset{VI}{Fe_2} (PO_4H)_2 (PO_4H_2)_2 + 5H_2O$ [3]). Dieselbe Verbindung bildet sich auch bei der Oxydation des sauren Ferrophosphats an der Luft. Beim Behandeln des sauren Ferriphosphats mit Wasser scheidet

3) Vergl. auch Winkler Repert. Pharm. 38. 197 und Millot. Bull. soc. chim. 22. 243.

sich ein amorphser Niederschlag von Triferriphosphat aus, der beim Kochen mit Wasser in ein sandiges kryptokrystallinisches Pulver von der Zusammensetzung $\overset{VI}{Fe_2}PO_4 + 4H_2O$ übergeht.

$\overset{IV}{Fe_2}(PO_4H_2)_4 + 4H_2O$. *Saures phosphorsaures Eisenoxydul (Monoferrophosphat)*, (entspricht dem Monomanganophosphat). Dieses Salz kann nur dann in vollkommen reinem Zustande erhalten werden, wenn man eine Lösung von Eisen in Phosphorsäure im Wasserstoffstrom bei 100° abdampft.

Vollständig weisses aus rhombischen Kryställchen bestehendes Pulver, das sich sehr rasch an der Luft oxydirt zu dem Ferriphosphat:

$$\overset{VI}{Fe_2}(PO_4H)_2(PO_4H_2)_2.$$

Beim Behandeln des sauren Ferrophosphats mit Wasser bildet sich nur eine geringe Ausscheidung von einem blaugrauen Niederschlag. Lässt man die Lösung im Exsiccator verdunsten, so entsteht auf deren Oberfläche eine fast schwarze Decke, die nach und nach in eine weisse krystallinische Verbindung von der Zusammensetzung $(\overset{VI}{Fe_2})_3(PO_4)_2(PO_4H)_6$ übergeht. Auch unter der Decke in der Flüssigkeit bildet sich dieselbe Verbindung.

Ich behalte mir das Recht vor, meine Untersuchung über die Superphosphate zu Ende zu führen und werde ausführlichere Mittheilung darüber in Liebigs Annalen folgen lassen.

Herr Volhard hielt einen Vortrag:

„Zur Bestimmung der Kohlensäure in kohlensauren Salzen."

Die Kohlensäure in kohlensauren Salzen wurde früher ausschliesslich indirect bestimmt, indem man den Gewichtsverlust ermittelte den ein mit einer gewogenen Menge von kohlensaurem Salz beschickter Apparat durch die Austreibung der Kohlensäure erlitt. Für die directe Bestimmung der Kohlensäure gab zuerst Kolbe[1]) ein Verfahren an. Kolbe zersetzt das kohlensaure Salz durch eine Säure und fängt die entwickelte Kohlensäure, nachdem sie zur Entfernung des Wasserdampfes durch ein mit Chlorcalcium gefülltes Rohr gestrichen, in einem Liebig'schen Kaliapparat auf. Die Schwierigkeiten, welche zu überwinden sind um mit diesem Verfahren genaue und zuverlässige Resultate zu erlangen, liegen in folgenden Umständen: Bei leicht zersetzbaren Carbonaten wird die Gasentwicklung auf Zusatz von Säure leicht zu stürmisch, die Kohlensäure kann alsdann unvollständig getrocknet in den Kaliapparat gelangen oder theilweise unabsorbirt durch diesen entweichen. Ferner bietet die Wahl der zur Zersetzung anzuwendenden Säure einige Schwierigkeit; Schwefelsäure zersetzt leicht und vollständig nur die Carbonate, mit deren Basen sie lösliche Salze bildet, Salpetersäure erzeugt bei Gegenwart oxydabler Körper flüchtige Säuren die von der Kalilauge aufgenommen werden, Salzsäure ist selbst flüchtig, bei stürmischer Gasentwicklung kann wohl etwas davon durch

1) Annalen der Chemie und Pharmacie 119, 129.

die Kohlensäure mitgerissen werden. Durch einige Modificationen des ursprünglich von Kolbe vorgeschlagenen Apparats hat Fresenius[2]) diesen Schwierigkeiten Rechnung getragen; indem er zur Absorption der Kohlensäure statt Kalilösung festen Natronkalk anwendete, der dem durchstreichenden Gas eine grössere absorbirende Oberfläche bietet, sicherte er die vollständige Absorption der Kohlensäure auch bei stürmischer Gasentwicklung; dem Trockenapparat fügte er entwässerten Kupfervitriol zu, welcher etwa mitgerissene Spuren von Salzsäure zurückhält. Wenn durch diese Modificationen dem Kolbe'schen Verfahren eine allgemeinere Anwendbarkeit verliehen wurde, so hat es dadurch andererseits an Einfachheit sehr verloren. An dem Fresenius'schen Apparat, der jetzt in den meisten Laboratorien häufig angewendet wird, hat man nicht weniger als 9 Verbindungsröhren, welche in durchbohrte Korke luftdicht einzupassen sind, 6 mit Siegellack überzogene Korke, 6 Gummischlauchverbindungen. Die Zusammensetzung dieses keineswegs einfachen Apparates und die Nothwendigkeit die Füllung der Absorptionsröhren öfters zu erneuern, machen die Methode etwas umständlich und zeitraubend. Sie verlangt ausserdem in der Ausführung sehr grosse Sorgfalt, namentlich bei der Analyse solcher natürlichen Carbonate die, wie Magnesit und Dolomit, durch verdünnte Säuren erst in der Wärme zersetzt werden liefert sie wegen der grossen Menge des verdampfenden Wassers nur bei der grössten Aufmerksamkeit gute Resultate.

Alle die erwähnten Schwierigkeiten fallen aber ganz weg wenn man die Zersetzung der Carbonate mit Ausschluss des Wassers auf trockenem Weg durch eine nicht flüchtige Säure ausführt.

Eine solche Säure welche wasserfrei und selbst bei

2) Zeitschrift für analytische Chemie 2, 53.

Rothgluth nicht flüchtig, in der Wärme die Carbonate mit Leichtigkeit zersetzt, haben wir in dem sauren chromsauren Kali. Ich habe gefunden, dass alle kohlensauren Salze, auch die durch Säuren schwer zersetzbaren natürlichen Carbonate, ihre Kohlensäure sehr leicht und vollständig abgeben, wenn man sie fein gepulvert mit saurem chromsaurem Kali mischt und diese Mischung kurze Zeit im Schmelzen erhält.

Durch diese Zersetzung der kohlensauren Salze auf trockenem Weg wird die directe Kohlensäurebestimmung ausserordentlich vereinfacht, während sie zugleich einen solchen Grad von Genauigkeit und Zuverlässigkeit erlangt, dass sie in dieser Beziehung den besten analytischen Methoden nicht nachsteht.

Zur Zersetzung der Carbonate mit chromsaurem Kali dient eine schwerschmelzbare Glasröhre, welche am einen Ende in eine zweimal rechtwinklig gebogene und zugeschmolzene Spitze ausgezogen ist; das andere Ende wird durch einen Kork mit Chlorcalciumrohr und Kaliapparat verbunden; der Apparat ist also ganz der nämliche wie man ihn für die Elementaranalyse herrichtet, wenn man mit Kupferoxyd verbrennt und zuletzt Sauerstoff einleitet, nur ist das Rohr kürzer.

In die Röhre bringt man zuerst etwas saures chromsaures Kali in gröberen Stücken, damit nachher das feinere Pulver nicht in die Spitze fällt. Hierauf gibt man eine etwa 2,5 cm. hohe Schicht von feinpulverigem Dichromat[3]), sodann wird aus einem langen und engen Wägeröhrchen das möglichst fein gepulverte kohlensaure Salz eingeschüttet, zuletzt folgt wieder eine etwa 2,5 cm. hohe Schicht von

3) Das Kristallmehl wie es durch rasches Abkühlen der heiss gesättigten Lösung erhalten wird ist nach dem Trocknen hiefür sehr geeignet.

pulverigem Dichromat. Mittelst des Mischdrahtes wird nun die Substanz aufs innigste mit dem Chromat gemischt und durch Aufklopfen des Rohres ein möglichst weiter Kanal über der Mischung hergestellt. Die Mischung reiche von dem ausgezogenen Ende des Rohres höchstens bis in die Hälfte der Röhrenlänge. Die Röhre wird in einen Ofen wie er zur Elementaranalyse dient, eingelegt, in etwas geneigter Lage nach dem offenen Ende zu aufsteigend. Letzteres verbindet man nunmehr mit Chlorcalciumrohr und Kalliapparat.

Nachdem man sich von dem luftdichten Schluss des Apparates überzeugt hat, beginnt man mit dem Erhitzen und zwar an der Stelle wo von dem offenen Ende aus die Mischung ihren Anfang nimmt. Sobald das Chromat geschmolzen beginnt die Kohlensäureentwicklung. Man erhitzt allmälig weiter von dem offenen Ende nach der Spitze hin fortschreitend bis zuletzt die ganze Masse geschmolzen ist.

Das Ende der Zersetzung erkennt man an dem plötzlichen Aufhören der vorher lebhaften Gasentwicklung. Man gibt nun noch kurze Zeit möglichst starke Hitze, wobei eine geringe Sauerstoffentwicklung stattfindet. Schliesslich bricht man die Spitze des Rohres in dem schon gleich Anfangs über dieselbe gestülpten Gummischlauch ab und leitet einige Minuten lang kohlensäurefreie Luft durch den Apparat.

Die Operation dauert höchstens $^1/_2$ Stunde; sie bedarf kaum einer Ueberwachung; man hat weiter nichts zu thun als von Zeit zu Zeit eine weitere Gasflamme, im Ganzen drei bis vier, anzuzünden und zuletzt Luft durchzuleiten. Man übereile sich nicht mit dem Erhitzen. Wird der hintere Theil der Mischung erhitzt bevor der vordere leicht flüssig geworden ist, so kann sich ein Propf von halberstarrtem Chromat bilden, der durch das im hinteren Theil

des Rohres entwickelte Gas nach dem Stopfen hin geschoben wird; man löscht dann die hinteren Flammen für kurze Zeit aus, während man da wo der Pfropf sitzt stärkeres Feuer gibt.

Hauptbedingung für die Genauigkeit der Resultate ist, dass das kohlensaure Salz möglichst fein gepulvert und mit dem Dichromat innig gemischt wurde. Auch bleibe nicht unerwähnt, dass das Wägen des Kaliapparates einige Aufmerksamkeit erfordert. Man versäume es nie den Apparat längere Zeit auf der Wage zu belassen und sich zu überzeugen dass das Gewicht constant bleibt. Eine Gewichtszunahme durch Anziehen von Feuchtigkeit oder Kohlensäure aus der Luft ist dabei nicht zu befürchten; wiederholte Versuche haben gezeigt dass man den Kaliapparat ohne Verschluss stundenlang auf der Wage lassen kann, ohne eine Gewichtsänderung wahrzunehmen, wenn vorher völlige Ausgleichung der Temperatur des Apparates und der Luft im Wagenraum eingetreten war. Wird dagegen der Kaliapparat gewogen ehe diese Temperaturausgleichung stattfand, so können leicht Fehler bis zu 3 auch 4 Mgr. unterlaufen[4]). Dies ist für die Kohlensäurebestimmung natürlich von grösserer Bedeutung als für die Elementaranalyse; ein Fehler im Gewicht des Kaliapparates von 1 Mgrm. bei Anwendung von 0,5 Grm. Carbonat gibt $^2/_{10}$ Prozent Kohlensäure zu viel oder zu wenig, während bei der Kohlenstoffbestimmung der Fehler im Resultat im Verhältniss von $^{22}/_6$ geringer wird. — Da man trockene Luft durch den Apparat leitet, muss selbstverständlich der Kaliapparat mit einem Röhrchen verbunden sein welches Stückchen von Aetzkali enthält.

Die Gegenwart von Chloralkalimetallen ist ohne Einfluss auf diese Kohlensäurebestimmung (vgl. Analyse IIIa); sind

---

4) Was Löwe, Zeitschrift für analytische Chemie 9, 223 hierüber angibt, kann ich auf Grund zahlreicher Beobachtungen bestätigen.

andere flüchtige Säuren oder kohlenstoffhaltige Substanzen zugegen, so ist sie natürlich nicht anwendbar.

Berücksichtigt man die angegebenen Vorsichtsmassregeln so liefert die beschriebene Methode ganz ausserordentlich genaue Resultate, wie durch die folgenden von Herrn J. Hessert unter meiner Leitung ausgeführten Analysen belegt wird. Die Mineralien verdanke ich der Güte des H. Collegen v. Kobell. Ich halte es nicht für überflüssig zu bemerken, dass die aufgeführten Kohlensäurebestimmungen nicht die am besten stimmenden aus einer grösseren Zahl von Analysen sind, dass vielmehr alle Kohlensäurebestimmungen welche nach Ermittelung der Bedingungen für die Zuverlässigkeit des Resultates gemacht wurden aufgeführt sind.

I. Kohlensaures Natron (chemisch rein und wasserfrei)

		In 100 Thl.
a) 0,2687 Gr. gaben Kohlensäure	0,1114	41,47
b) 0,4048 Gr. „ „	0,1682	41,55
	Mittel	41,51
Für kohlensaures Natron berechnete Kohlens.		41,51

II. Calcit aus Island (Doppelspath)

a) 0,3521 Gr. gaben Kohlensäure	0,1554	44,14
b) 0,7900 Gr. „ „	0,3476	44,00
	Mittel	44,07

III. Dolomit aus dem Zillerthal

a) 0,3888 Gr.[5]) gaben Kohlensäure	0,1838	47,28
b) 0,5428 Gr. „ „	0,2566	47,28
	Mittel	47,28

---

5) Bei diesem Versuch war der Mischung etwa 0,5 Gr. Kochsalz zugesetzt worden.

IV. Dolomit aus Freiberg in Sachsen (Perlspath)

				In 100 Thl.
a) 0,4481 Gr.	gaben	Kohlensäure	0,2017	
				45,01
b) 0,3979 Gr.	„	„	0,1790	
				44,99
c) 0,6245 Gr.	„	„	0,2806	
				44,93
			Mittel	44,98

V. Siderit aus Ungarn

a) 0,6475 Gr.	gaben	Kohlensäure	0,2534	
				39,14
b) 1,1270 Gr.	„	„	0,4416	
				39,18
			Mittel	39,16

VI. Magnesit aus Tyrol

a) 0,3885 Gr.	gaben	Kohlensäure	0,1954	
				50,30
b) 0,7409 Gr.	„	„	0,3730	
				50,34
			Mittel	50,32

VII. Staffelit von Staffel

a) 0,5383 Gr.	gaben	Kohlensäure	0,0089	
				1,66
b) 0,3083 Gr.	„	„	0,0052	
				1,69
c) 0,4605 Gr.	„	„	0,0074	
				1,61
		Mittel der 3	Bestimmungen	1,65

Zur Controle dieser Kohlensäurebestimmungen wurden die gleichen Mineralien einer genauen quantitativen Analyse unterzogen, deren Ergebnisse nachstehend folgen; zugleich ist die Summe der für die einzelnen Basen berechneten

Kohlensäuremengen mit der gefundenen Kohlensäure verglichen.

ad. II. Calcit aus Island:

	Gefunden	Den Basen entspr. Kohlens.
Kalk	55,89	43,91
Magnesia	0,13	0,14
Kohlensäure . . .	44,07	44,05
Summe .	100,09	

ad. III. Dolomit aus dem Zillerthal:

Unlöslich	0,12	—
Eisenoxydul . . .	1,80	1,10
Manganoxydul . .	0,11	0,07
Kalk	30,36	23,86
Magnesia	20,28	22,32
Kohlensäure . . .	47,28	47,35
Summe .	99,95	

ad. IV. Dolomit aus Freiberg in Sachsen (Perlspath):

Unlöslich	0,42	—
Wasser	0,80	—
Eisenoxydul . . .	3,43	2,10
Manganoxydul . .	1,00	0,62
Kalk	33,01	25,94
Magnesia	14,93	16,42
Kohlensäure . . .	44,98	45,08
Summe .	98,57	

ad. V. Siderit aus Ungarn:

Unlöslich	0,23	—
Eisenoxydul . . .	54,55	33,34
Manganoxydul . .	1,82	1,13
Kalk	0,34	0,27
Magnesia	3,98	4,37
Kohlensäure . . .	39,16	39,11
Summe .	100,08	

ad. VI. Magnesit aus Tyrol:

	Gefunden	Den Basen entspr. Kohlens.
Kieselsäure . . .	0,57	—
Eisenoxydul . . .	4,04	2,46
Manganoxydul . .	0,51	0,31
Kalk	0,42	0,33
Magnesia	44,15	48,56
Kohlensäure . . .	50,32	51,66
Summe .	100,01	

Die auf die Basen berechnete Kohlensäure musste hier voraussichtlich die gefundene Menge übertreffen, weil das Mineral beim Auflösen in Salzsäure Kieselsäure in Flocken ausscheidet, und folglich ein Theil der Basen an Kieselsäure gebunden.

ad. VII. Staffelit von Staffel:

Kalk	53,79		
Magnesia	0,12	Kohlens. Kalk . .	3,75
Kali	0,02	Fluorcalcium . . .	8,06
Phosphors. Thonerde .	0,25	Phosphors. Kalk .	84,69
Phosphorsäure . .	38,91	Phosphors. Magnesia	0,26
Fluor[6])	3,93	Phosphors. Thonerde	0,25
Chlor	0,02	Chlor	0,02
Kohlensäure. . . .	1,65	Kali	0,02
Wasser	3,07	Wasser	3,07
	101,76		100,12
Sauerstoffaequivalent des Fluors . . .	1,65		
	100,11		

6) Das Fluor wurde nach der Methode von H. Rose (Handbuch der analyt. Chemie 6. Aufl. Leipzig 1871 S. 576) bestimmt, nur wurden phosphors. Silber und Fluorcalcium statt mit unterschwefligsaurem Natron mit Cyankalium getrennt.

Herr Volhard hielt ferner einen Vortrag:

„Analyse des Schwefelwassers von Bir Keraui in der Libyschen Wüste".

Die Quelle Bir Keraui entspringt östlich der Oase Farafreh unmittelbar am Steilrand des Kalksteinplateau's, welches die mit dem Nil parallel laufende Oaseneinsenkung von dem Nilthal trennt. Sie kommt aus einem weichen, grünen oder rothen, stark eisenhaltigen Blättermergel, der viel Salz führt und der die Grenze bildet zwischen der Kreide und der ältesten Numulitenformation.

Herr College Zittel hatte die Güte, mir die von der Rohlff'schen Expedition mitgebrachte Probe des Wassers dieser Quelle zur Untersuchung zu übergeben. Es waren drei Rheinweinflaschen voll, zusammen etwa 2 Liter. Bei dieser geringen Menge des Untersuchungsmateriales konnten selbstverständlich nur die in irgend erheblicher Menge in dem Wasser vorhandenen Bestandtheile quantitativ bestimmt werden; selbst für den qualitativen Nachweis der Stoffe, welche in sehr geringer Menge in Mineralwässern vorzukommen pflegen, war von Haus aus wenig Aussicht auf Erfolg.

Die Untersuchung des Wassers wurde von Hrn. Jul. Hessert, Lehramtscand. aus Freisbach i. d. Pfalz unter meiner Leitung ausgeführt.

Der Geschmack des Wassers ist unangenehm hepatisch und schwach salzig. Es riecht auch ohne Umschütteln stark nach Schwefelwasserstoff und gibt mit Bleizuckerlösung sofort einen braunschwarzen Niederschlag von Schwefelblei.

Das Wasser war vollkommen klar; in jeder der Flaschen fand sich jedoch ein ziemlich beträchtlicher schwarzer und

glänzender Bodensatz, der sich auch nach dem Umschütteln rasch und vollständig wieder absetzte.

Nach den Angaben des Hrn. Collegen Zittel verbreitet die Bir Keraui-Quelle einen entschiedenen Schwefelwasserstoffgeruch und das Wasser überzieht sich schon im Quellenbecken selbst mit einer schillernden Haut von Schwefeleisen. Ueber die Temperatur der Quelle wurde mir nur die Mittheilung dass die Quelle keine Thermalquelle ist.

Das spec. Gewicht des Wassers wurde bei 25° C. zu 1,0020 gefunden bezogen auf Wasser von gleicher Temperatur.

Freie oder halb gebundene Kohlensäure enthält das Wasser nur in sehr geringer Menge; bei langem Kochen gibt es jedoch einen Niederschlag der sich in Säuren unter Entwicklung von Kohlensäure auflöst.

Die qualitative Analyse ergab die Gegenwart folgender Säuren und Salzbildner:

Schwefelwasserstoff,
Kohlensäure,
Chlor,
Schwefelsäure,
Kieselsäure,
Phosphorsäure,
Salpetersäure.

Von Basen fanden sich:

Natron,
Kali,
Lithion,
Magnesia,
Kalk,
Eisenoxydul,
Thonerde.

Die beiden letzteren wurden erst gelegentlich der quantitativen Analyse aufgefunden. Das Wasser gab, nach

dem Ansäuern von Schwefelwasserstoff befreit, mit Gallustinctur, Ferro- und Ferricyankalium keine Farbenänderung zu erkennen.

Das Spectrum der aus einigen Hundert Gramm Wasser erhaltenen Alkalisalze zeigte deutlich und unverkennbar, obwohl rasch vorübergehend, die Lithiumlinie. Für andere seltenere Bestandtheile wie Cäsium, Rubidium, Strontium, Baryum ergaben die Spectraluntersuchungen keinerlei Anzeichen. Ebenso blieben die Versuche zum Nachweis von Brom, Jod, Fluor, Borsäure, Titansäure erfolglos. Salpetersäure konnte nur durch die Reaction mit Brucin nachgewiesen werden.

Der Bodensatz war von schwarzer Farbe, schwachem Metallglanz und anscheinend krystallinischer Beschaffenheit; dies führte zuerst auf die Vermuthung, der Bodensatz sei Schwefelkies. Die genauere Untersuchung zeigte jedoch, dass das Schwefeleisen nur einen kleinen Bruchtheil von der Gesammtmenge des Bodensatzes ausmacht; alle Partikelchen des Bodensatzes sind mit einer dünnen Haut von Schwefeleisen überzogen. Dies beweist, dass das Schwefeleisen sich erst bei der Aufbewahrung des Wassers allmälig aus diesem abgeschieden hat.

Das gleichzeitige Vorkommen von Eisenoxydulsalzen und Schwefelwasserstoff in Mineralwassern bei Abwesenheit starker Säuren wurde schon mehrfach beobachtet z. B. von Simmler bei der Analyse des Stachelberger Schwefelwassers[7]. Es erklärt sich aus dem Verhalten des Eisenoxydulbicarbonates gegen Schwefelwasserstoff[8]. Eine Lösung von kohlensaurem Eisenoxydul in kohlensaurem Wasser wird durch Schwefelwasserstoff erst dann gefällt, wenn die

7) Journ. für pract. Chemie LXXI, 1.

8) Vgl. G Bischof, Lehrbuch der chemischen und physicalischen Geologie. 2. Aufl. Bonn 1863, 1, 62.

Kohlensäure durch längeres Einleiten von Schwefelwasserstoff theilweise ausgetrieben ist oder wenn sie an der Luft allmälig entweicht.

Der Bodensatz des Bir Keraui-Wassers wird durch Uebergiessen mit kalter verdünnter Salzsäure unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff und Abscheidung von Schwefel sofort entfärbt; zugleich entwickelt sich Kohlensäure. Die Lösung enthält ausser Eisenoxydul erhebliche Mengen von Kalk, etwas Thonerde und Kieselsäure. Da sich diese Stoffe in der kalten sehr verdünnten Säure fast momentan auflösen, ist es sehr wahrscheinlich, dass auch sie ursprünglich in dem Wasser gelöst waren und erst beim Stehen des Wassers allmälig ausgeschieden wurden.

Nach dem Abfiltriren der sauren Lösung hinterblieb ein feiner, schwach gelblich gefärbter, mit gröberen Körnern untermischter Sand, der sich beim Glühen vorübergehend schwärzte. Heisse concentrirte Salzsäure nahm aus demselben Kieselsäure, Thonerde und Eisenoxyd, nebst wenig Magnesia und Kali auf. Natron und Kalk fanden sich in dieser Lösung nicht.

Die gröberen Körner von dem feineren Sand durch Abschlämmen getrennt, erwiesen sich als reiner Quarz; fein zerrieben liessen sie sich mit Flusssäure vollständig verflüchtigen.

Der Bodensatz des Bir Keraui-Wasser besteht sonach

1) aus festen Bestandtheilen, welche ursprünglich in dem Wasser nur suspendirt waren, gröberen Quarzkörnern und feineren Körnchen eines durch Säuren theilweise zersetzbaren Thonerdesilicates;

2) aus Stoffen, die früher in dem Wasser gelöst, bei der Aufbewahrung sich allmälig ausschieden, kohlensaurem Kalk und Schwefeleisen, etwas Kieselsäure und Thonerde.

Wasser und Bodensatz enthalten endlich kleine Mengen von organischen Bestandtheilen.

Nach der quantitativen Analyse enthalten 1000 Theile des Wassers von Bir Keraui:

Schwefelwasserstoff	0,007004	
Kohlensäure (gebundene)		0,1545
Chlor		0,7464
Schwefelsäure		0,7871
Kieselsäure		0,0228
Phosphorsäure		0,0038
Natron		0,5947
Kali		0,0848
Kalk		0,5941
Magnesia		0,1093
Eisenoxydul		0,0023
Thonerde		0,0024
Organische Substanzen		0,0703
Salpetersäure		Spur
Lithion		Spur
Summa .		3,1725
ab das Sauerstoffäquivalent von 0,7871 Chlor		0,1682
Summa d. festen Bestandtheile		3,0043
" " " " direct bestimmt		3,0285

Hieraus berechnet sich folgende Zusammensetzung des Wassers.

1000 Theile Wasser von Bir Keraui enthalten:

Freien Schwefelwasserstoff . . .	0,007004
Chlorkalium	0,1344
Chlornatrium	1,1223
Doppelt kohlensauren Kalk	0,3924
Schwefelsauren Kalk	1,0722
Doppelt kohlensaure Magnesia . .	0,0966
Schwefelsaure Magnesia	0,2373
Doppelt kohlensaures Eisenoxydul . .	0,0051

Phosphorsäure	0,0038
Thonerde	0,0024
Kieselsäure	0,0228
Organische Substanz . . .	0,0703
Salpetersäure	Spur
Lithion	Spur

Der Bodensatz von je 1000 Theilen des Wassers von Bir Keraui enthält:

1) In kalter verdünnter Salzsäure lösliche, ursprünglich im Wasser gelöst gewesene Bestandtheile:

Schwefel . . .	0,0106
Eisen	0,0176
Thonerde . . .	0,0212
Kalk	0,1383
Kieselsäure . . .	0,0099
Organische Substanz .	0,0053

2) Im Wasser suspendirt gewesene Bestandtheile:

Quarz und Thonerdesilicat } . .	0,2344

Letzteres bestehend aus:

Kieselsäure,
Thonerde und Eisenoxyd,
Magnesia,
Kali.

Rechnet man die in verdünnter Salzsäure löslichen Bestandtheile des Bodensatzes in die Zusammensetzung des Wassers mit ein, so erhält man als Ausdruck für die ursprüngliche Zusammensetzung des Wassers.

1000 Theile Bir Keraui-Wasser enthalten:

(Freien Schwefelwasserstoff .	0,018234?)
Chlorkalium	0,1344

Chlornatrium	1,1223
Doppelt kohlensauren Kalk .	0,7480
Schwefelsauren Kalk	1,0722
Doppelt kohlensaure Magnesia .	0,0962
Schwefelsaure Magnesia . .	0,2373
Doppelt kohlensaures Eisenoxydul	0,0555
Thonerde	0,0236
Phosphorsäure	0,0051
Kieselsäure	0,0327
Organische Materien . . .	0,0756
Salpetersäure	Spur
Lithion	Spur

Für den Schwefelwasserstoff ist die aus den Analysen des Wassers und Bodensatzes abgeleitete Zahl auch hier eingesetzt. Selbstverständlich hat die Bestimmung des Schwefelwasserstoffgehaltes eines Wassers nur dann Bedeutung, wenn sie an der Quelle selbst unmittelbar mit dem frischen Wasser vorgenommen wird. Während einerseits der Schwefelwasserstoffgehalt durch Abdunsten und Oxydation sich rasch vermindert, kann andrerseits durch Wechselwirkung zwischen den schwefelsauren Salzen und organischen Substanzen, die ja fast in keinem natürlichen Wasser fehlen, Schwefelwasserstoff neu gebildet werden. Nach Versuchen von Fresenius[9]) verlor z. B. Weilbacher Schwefelwasser in gutverkorkten Krügen innerhalb 10 Tagen $^4/_5$ seines Schwefelwasserstoffgehaltes; bei längerer Aufbewahrung stieg dagegen der Schwefelwasserstoffgehalt wieder bis auf etwa $^2/_3$ der ursprünglichen Menge. Auch Wasser, welches in frischem Zustand keinen Schwefelwasserstoff enthält, kann in dieser Weise beim Aufbewahren hepatisch werden. Meerwasser z. B. in Krügen aufbewahrt fand

9) Journal für practische Chemie 70, 28.

Clemm [10]) schon nach einigen Wochen stark schwefelwasserstoffhaltig. Bischoff [11]) versetzte das Wasser eines Säuerlings, das in der hölzernen Brunnenröhre Krystalle von Eisenkies abgesetzt hatte, aber in frischem Zustand keinen Schwefelwasserstoffgehalt erkennen liess, mit etwas Zucker und bewahrte es in verkorkten und verpichten Krügen auf. Nach 13 Monaten hatte dieses Wasser schwarze Flocken von Schwefeleisen abgesetzt; nach mehrjähriger Aufbewahrung zeigte das Wasser in allen Krügen Schwefelwasserstoffgeruch und die Schwefelsäure, es enthielt in frischem Zustand $^1/_{10000}$ Schwefelsaures Natron, war fast völlig verschwunden. Aus der Analyse des Bir Keraui-Wassers, welche nach sechsmonatlicher Aufbewahrung des Wassers vorgenommen wurde, könnte sonach mit Sicherheit nicht einmal erschlossen werden, dass das Wasser überhaupt ein Schwefelwasser ist. Ueber die hepatische Natur des Bir Keraui-Wassers kann nach den Mittheilungen Zittel's kein Zweifel sein; ob aber der Schwefelwassergehalt des frischen Wassers grösser oder kleiner als der oben angegebene, lässt sich durch die Analyse des versendeten Wassers nicht entscheiden. Ebenso wenig gestattet die Analyse einen Schluss auf den Kohlensäuregehalt des frischen Wassers.

Analytische Belege.

A. Bestimmung der im Wasser gelösten Bestandtheile.

1. Bestimmung des Schwefelwasserstoffs.

Die Bestimmung des Schwefelwasserstoffs wurde mit einer Jodlösung vorgenommen, von welcher 6,12 CC. = 1 CC. Zehntelnormallösung von arseniger Säure; (1 CC. enthielt sonach 0,002075 Gr. Jod oder 1 CC. Jodlösung äquivalent 0,0002778 Gr. Schwefelwasserstoff). Um beim Aus-

10) Annalen der Chemie und Pharmacie 37, 112.

11) G. Bischoff a. a. O. 1, 558.

Ausgiessen des Wassers jeden Verlust an Schwefelwasserstoff zu vermeiden und gleich die ersten Bestimmungen verlässig zu machen, wurde auf die hiezu bestimmte Flasche Schwefelwasser ein vorher mit zwei Röhren versehener Kork aufgesetzt, ganz wie bei unsern Spritzflaschen, und so das Wasser direct aus der Originalflasche in die abgemessene Jodlösung eingeblasen, während die Mündung des Ausflussrohres in die Jodlösung eintauchte. Nach eingetretener Entfärbung wurde sofort Jodlösung bis zum Wiedereintritt der Blaufärbung zugesetzt. Die verbrauchte Wassermenge ergab sich aus der Gewichtsdifferenz der Flasche vor und nach der Operation.

a) 87,2 Gr. Wasser verbrauchten Jodlösung	2,5 CC.
Eine gleiche Menge ausgekochten reinen Wassers bedurfte zur gleichen Färbung	0,3 CC.
Von Schwefelwasserstoff verbr. Jodlösung	2,2 CC.
Entsprechend Schwefelwasserstoff .	0,00061116 Gr.
1000 Thl. Wasser enthalten Schwefelwasserstoff	0,007009
b) 381,2 Gr. Wasser verbrauchten Jodlösung	10,5 CC.
Zur Färbung verbraucht	0,9 CC.
Von Schwefelwasserstoff verbr. Jodlösung	9,6 CC.
Entsprechend Schwefelwasserstoff .	0,00266688 Gr.
1000 Thl. Wasser enthalten Schwefelwasserstoff	0,006999
Mittel beider Bestimmungen: 1000 Th. Wasser enthalten Schwefelwasserstoff	0,007004

Eine später mit einer andern Flasche Wasser ausgeführte Bestimmung ergab:

c)	121 Gr. Wasser verbrauchten Jodlösung .	3,9 CC.
	Zur Färbung verbraucht	0,8 CC.
	Von Schwefelwasserstoff verbraucht . . .	3,1 CC.
	Entsprechend Schwefelwasserstoff . .	0,0008612 Gr.
	1000 Thl. Wasser enthalten Schwefelwasserstoff	0,007117

Alkalische Schwefelmetalle enthält das Bir Keraui-Wasser nicht. Die Anwesenheit gebundenen Schwefelwasserstoffs war schon darum unwahrscheinlich, weil das Wasser auch nach dem Einengen bis fast zur Trockne nicht alkalisch reagirt, also keine Alkalicarbonate enthält. Um jedoch diesen Punkt ausser Zweifel zu stellen wurde der freie Schwefelwasserstoff durch Erhitzen des Wassers unter vermindertem Druck und Durchleiten von reinem Wasserstoffgas ausgetrieben. Nachdem so der Schwefelwasserstoff möglichst entfernt war, liess man durch ein vorher verschlossenes Trichterrohr etwas verdünnte Schwefelsäure zu dem Wasser fliessen, ohne dass Luft eindringen konnte und setzte sodann das Erhitzen im Wasserstoffstrom fort. Das aus dem Siedegefäss austretende Gas wurde durch eine ammoniakalische Silberlösung geleitet; in derselben zeigte sich nach längerem Durchströmen des Gases nicht die geringste Spur einer Ausscheidung.

Die Abwesenheit alkalischer Schwefelmetalle ist somit bewiesen.

Vor Ausführung dieses Versuchs wurden einige Versuche über die Austreibbarkeit des Schwefelwasserstoffs aus seiner wässerigen Lösung mit reinem Schwefelwasserstoffwasser angestellt. Die Versuche ergaben zwar, dass der Schwefelwasserstoff aus seiner wässerigen Lösung durch Kochen nicht vollständig ausgetrieben werden kann; doch ist die Menge von Schwefelwasserstoff, welche nach längerem Kochen in dem Wasser zurückbleibt, so gering, dass man

sie getrost vernachlässigen kann; für die Prüfung auf gebundenen Schwefelwasserstoff kommt sie um so weniger in Betracht, als der nach längerem Kochen bleibende Rückstand, wenn er unter gleichen Verhältnissen weiter gekocht wird, keinen Schwefelwasserstoff mehr entweichen lässt.

Abgemessene Mengen Schwefelwasserstoffwasser von bekanntem Gehalt wurden in einem Kolben mit kleinem Rückflusskühler unter Durchleiten von reinem Wasserstoffgas und Verminderung des Druckes durch Anwendung einer Handluftpumpe einige Stunden im Sieden erhalten; das entweichende Gas musste durch ammoniakalische Silberlösung[12]) streichen. Das gefällte Schwefelsilber wurde entweder als Silber gewogen, oder bei Anwendung bestimmter Volumina titrirter Silberlösung das noch in Lösung gebliebene Silber durch Titrirung mit Rhodanammonium bestimmt. Im Mittel vieler Bestimmungen wurden so aus 500 CC. Schwefelwasserstoffwasser von 0,15 bis 0,2 pro mille Schwefelwasserstoffgehalt 95,7 bis 96,6 pC. des Schwefelwasserstoffs in der Vorlage wieder gefunden. Das rückständige Wasser entfärbt Jodlösung; mit Silberlösung färbt es sich braun, was man namentlich deutlich erkennt, wenn man in eine Probirröhre einen Tropfen Silberlösung gibt, die Röhre mit dem gekochten Wasser anfüllt und dann von oben hineinsieht. Die gleichen Reactionen zeigt der Rückstand von Schwefelwasserstoffwasser, welches 4—5 Stunden lang am Rückflusskühler oder im offenen Kolben unter Ersatz des verdampfenden Wassers im Sieden erhalten wird. Die zurückbleibende Schwefelwasserstoffmenge betrug unabhängig von dem Gehalt des angewendeten Schwefelwasserstoffwassers durchschnittlich

---

12) Jodlösung von der Verdünnung wie sie zu diesen Bestimmungen angewendet werden muss lässt einen grossen Theil des durchstreichenden Schwefelwasserstoffs unzersetzt.

0,003 pro mille des Rückstandes. Sogar wenn das Wasser im offenen Kolben bei wallendem Sieden auf $^1/_6$ bis $^1/_{10}$ eingekocht wird, enthält der Rückstand noch eine minimale Menge von Schwefelwasserstoff, welche lediglich von der Menge des zurückbleibenden Wassers abhängt, von der sie 0,0015 bis 0,0016 pro mille ausmacht.

2. Bestimmung der Schwefelsäure.

Das Wasser wurde möglichst rasch zum Kochen erhitzt, mit Salzsäure angesäuert, bis zum Aufhören aller Schwefelwasserstoffreaction gekocht und mit Chlorbaryum gefällt.

89,077 Gr. Wasser lieferten schwefelsauren Baryt	0,2042
Entsprechend Schwefelsäure	0,0701
In 1000 Thl. Schwefelsäure	0,7871

Zur Controle wurden die beiden Wassermengen, in denen vorher der Schwefelwasserstoff mit Jodlösung titrirt worden war, aus denen also der dem Schwefelwasserstoff entsprechende Schwefel ausgeschieden war, vereinigt, kurze Zeit gekocht und der ausgeschiedene Schwefel abfiltrirt; das Filtrat wurde alsdann mit etwas Salzsäure und chlorsaurem Kali erhitzt. Der abfiltrirte Schwefel wurde mit Soda und Salpeter verpufft, die Schmelze mit Wasser aufgenommen und nach dem Eindampfen mit Salzsäure mit jenem Filtrat vereinigt. So behandelt lieferten 468,5 Gr. Wasser

schwefelsauren Baryt	1,0963
Entsprechend Schwefelsäure	0,3764
Für 1000 Thl. Wasser Schwefelsäure	0,8034
Der in 1000 Thl. Wasser gefundene Schwefelwasserstoff beträgt auf Schwefelsäure berechnet	0,0164
Bleibt für ursprüngliche Schwefelsäure in 1000 Thl. Wasser	0,7870

welches Resultat sowohl die Richtigkeit der ersten Schwefelsäurebestimmung als auch die Abwesenheit anderer Oxydationsstufen des Schwefels darthut.

3. Bestimmung des Chlors.

89,169 Gr. Wasser nach Austreibung des Schwefelwasserstoffs lieferten Chlorsilber	0,2690
Entsprechend Chlor	0,0665
In 1000 Thl. Wasser Chlor	0,7464

4. Bestimmung der Alkalien.

Die Magnesia wurde durch Erhitzen mit aschenfreier Oxalsäure von den Alkalien getrennt und die Reinigung so oft wiederholt, bis sich der Glührückstand vollkommen klar in Wasser löste.

207,86 Gr. Wasser gaben Chloralkalimetall	0,2612
Hieraus wurden erhalten Kaliumplatinchlorid [13])	0,0915
Entsprechend Chlorkalium	0,0279
Bleibt für Chlornatrium	0,2332
In 1000 Thl. Chlorkalium	0,1344
Chlornatrium	1,1223

5. Bestimmung des Kalks und der Magnesia.

89,16 Gr. Wasser lieferten Kalk (als Aetzkalk gewogen) . . .	0,0543
In 1000 Thl. Kalk	0,6092
Pyrophosphors. Magnesia	0,0276
Entsprechend Magnesia	0,0099
In 1000 Thl. Magnesia	0,1115

---

13) In dem Kaliumplatinchlorid wurde vergeblich mittelst des Spectroscops nach Cäsium und Rubidium gesucht.

Um die Menge der kohlensauren Salze von Kalk und Magnesia zu ermitteln, wurde das Wasser unter öfterem Ersatz des verdampfenden längere Zeit gekocht.

185,5 Gr. Wasser gaben

Aetzkalk	0,0283
In 1000 Thl. Kalk	0,1526
Entsprechend kohlens. Kalk	0,2725
Pyrophosphors. Magnesia	0,0155
Entsprechend Magnesia	0,0056
In 1000 Thl. Magnesia	0,0302
Entsprechend kohlens. Magnesia . .	0,0633

Das Filtrat von dem durch Kochen entstandenen Niederschlag lieferte ferner:

Aetzkalk	0,0819
In 1000 Thl. Kalk	0,4415

und

Pyrophosphors. Magnesia	0,0407
Entsprechend Magnesia	0,0147
In 1000 Thl. Magnesia	0,0791
Summe des beim Kochen gefällten und gelöst bleibenden Kalks in 1000 Thl.	0,5941
Direct bestimmt	0,6092
Gesammtmenge der Magnesia	0,1093
Direct bestimmt	0,1115

6. Bestimmung der Kieselsäure.

Hiezu wurde die zur Prüfung auf gebundenen Schwefelwasserstoff benützte Wassermenge verwendet. Nachdem die Kieselsäure mit Tiegel gewogen, wurde dieselbe mit frisch bereiteter Fluorwasserstoffsäure unter Zusatz einiger Tropfen concentrirter Schwefelsäure verflüchtigt und der Tiegel zurückgewogen. Der Gewichtsverlust wurde als Kieselsäure berechnet.

490 Gr. Wasser gaben

Kieselsäure	0,0102
In 1000 Thl. Kieselsäure	0,0208

Der sehr geringe Rückstand, welcher nach dem Behandeln mit Flusssäure geblieben, gab sich als etwas Eisenoxyd zu erkennen (die frisch destillirte Schwefelsäure hinterliess keine Spur eines festen Rückstandes), welches bei dem Aufweichen des die Kieselsäure enthaltenden Rückstandes mit Salzsäure ungelöst zurückgeblieben sein musste. Nach schwefelsaurem Baryt und Titansäure wurde darin vergeblich gesucht. Hiedurch auf die Anwesenheit von Eisen im Wasser aufmerksam gemacht, prüfte man das Filtrat der Kieselsäure sofort auf Eisenoxyd und es entstand in der That mit Ammoniak ein Niederschlag von Eisenoxydhydrat, dessen hellere Färbung auf Beimengung von Thonerde schliessen liess.

121 Gr. Wasser gaben bei gleicher Behandlung

Kieselsäure	0,0030
In 1000 Thl.	0,0248
Mittel beider Bestimmungen	0,0228

7. Bestimmung des Eisens und der Thonerde.

490 Gr. Wasser nach Abscheidung der Kieselsäure lieferten

Eisenoxyd und Thonerde	0,0021
In 1000 Thl.	0,0043

Diese Bestimmung musste wegen der Verunreinigung der Kieselsäure mit Eisen (Best. 6) zu niedrig sein; sie wurde nochmals mit 468,5 Gr. Wasser, die schon zur Bestimmung des Schwefelwasserstoffs und der gesammten Menge des Schwefels gedient hatten (Best. 2) vorgenommen und hieraus erhalten

Eisenoxyd und Thonerde	0,0024
In 1000 Thl.	0,0051

Eine Scheidung dieser beiden Oxyde liess sich bei der geringen Menge derselben nicht wohl ausführen. Nimmt man das Mengenverhältniss von Eisenoxyd und Thonerde, wie es später für beide im Bodensatz gefunden wurde auch hier an und berechnet das Eisen als Oxydul, da es offenbar auch als solches im Wasser vorhanden war, so erhält man mit Zugrundelegung des letzteren Resultates für 1000 Theile Wasser

Eisenoxydul	0,0023
Thonerde	0,0024

8. Bestimmung der Phosphorsäure.

Zur Bestimmung der Phosphorsäure wurden die bei Best. 5 erhaltenen Kalkmengen, in denen die Phosphorsäure enthalten sein musste, nach dem Glühen und Wägen vereinigt, in Salpetersäure gelöst und mit molybdänsaurem Ammoniak versetzt. Die ammoniakalische Lösung des entstandenen Niederschlages wurde mit Chlormagnesiumlösung gefällt.

185,7 Gr. Wasser gaben

Pyrophosphorsaure Magnesia	0,0011
Entsprechend Phosphorsäure	0,0007
In 1000 Thl.	0,0038

9. Bestimmung der Gesammtmenge der fixen Bestandtheile.

Bis zu constant bleibendem Gewicht getrocknet, liessen 45 Gr. Wasser einen

Rückstand von	0,1378
In 1000 Thl.	3,0285

Dieser Rückstand erlitt bei stärkerem Erhitzen, wobei er sich vorübergehend schwärzte einen

Gewichtsverlust von 0,0032

entsprechend organischen Materien.

In 1000 Thl. W. Organ. Substanz 0,0703

Der jetzt noch gebliebene Rückstand mit concentrirter Schwefelsäure befeuchtet und wieder zur Trockne gebracht, lieferte

Sulfate 0,1519

1000 Thl. Wasser hinterlassen Sulfate 3,3384

10. Bestimmung des specifischen Gewichts.

Dieselbe wurde mittelst des Pyknometers ausgeführt und ergab sich das Gewichtsverhältniss des Bir Keraui-Wassers zu destillirtem bei 25° C.

$$= \frac{22,9456}{22,8995} = 1,002$$

Berechnung der Analyse.

In 1000 Gewichtstheilen Wasser sind enthalten:

Chlorkalium	0,1344		
darin Chlor		0,0640	
Chlornatrium	1,1223		
darin Chlor		0,6811	
Chlor an Kalium u. Natrium geb.		0,7451	
Chlor gefunden		0,7464	
Kalk durch Kochen fällbar . .		0,1526	
entsprechend kohlens. Kalk .	0,2725		
Kalk nicht fällbar durch Kochen		0,4415	
entsprechend schwefels. Kalk .	1,0722		
darin Schwefelsäure			0,6037
Gesammtmenge d. Kalks . . .		0,5941	
" " " direct best.		0,6092	

Magnesia durch Kochen fällbar .		0,0302	
entsprechend kohlens. Magnesia	0,0633		
Magnesia nicht fällbar d. Kochen		0,0791	
entspr. schwefels. Magnesia .	0,2373		
darin Schwefelsäure			0,1582
Gesammtmenge d. Magnesia . .		0,1093	
„ „ „ direct best.		0,1115	
Schwefelsäure gebunden an Kalk und Magnesia			0,7889
Schwefelsäure gefunden . . .			0,7871
Eisenoxydul		0,0023	
entspr. kohlens. Eisenoxydul .	0,0037		

Die gefundenen Salze als Sulfate berechnet ergeben:

	Sulfate
Für Chlorkalium	0,1568
„ Chlornatrium.	1,3237
„ Kalk	1,4795
„ Magnesia	0,3345
Hiezu ferner:	
Eisenoxyd und Thonerde .	0,0051
Phosphorsäure	0,0038
Kieselsäure	0,0208
Summe der Sulfate	3,3242
Sulfate direct bestimmt	3,3384

B. Analyse des Bodensatzes.

Zur Bestimmung des im Bodensatz enthaltenen Schwefels wurde das Schwefeleisen durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt und der freigewordene Schwefelwasserstoff in ammoniakalischer Silberlösung aufgefangen. Bei der Zersetzung schied sich jedoch gleichzeitig Schwefel aus und somit wurde nur ein Theil als Schwefelwasserstoff erhalten. Es wurde desshalb der Bodensatz der andern Flasche längere

Zeit mit Chlorwasser [13]) digerirt und dann mit verdünnter Salzsäure aufgenommen. Erhalten wurde:

Schwefelsaurer Baryt . . .	0,0513	Gr.
Entsprechend Schwefel . .	0,0070	„

Ferner waren in Lösung gegangen

Eisenoxyd	0,0168	„
Entsprechend Eisenoxydul .	0,0151	„
Thonerde	0,0141	„
Kalk	0,0921	„
Kieselsäure	0,0066	„

Nach dem Ausziehen mit Salzsäure blieb ein Rückstand von 0,1595 Gr. ein feiner schwach gelblich gefärbter Sand mit gröberen Körnchen vermischt. Beim Glühen verlor er unter vorübergehender Schwärzung:

Organische Materien . . .	0,0035	Gr.
Rückstand	0,1560	„

Letztere 0,1560 Gr. wurden nun längere Zeit mit concentrirter Salzsäure erhitzt, wobei abermals 0,0595 Gr. in Lösung gingen. Das Filtrat von dem Unlöslichen enthielt Kieselsäure, Eisenoxyd, Thonerde, Magnesia und Kali; es war demnach ein durch Säuren zersetzbares Thonerde-silicat [14]) vorhanden.

---

13) Selbstverständlich wurde das Chlorwasser ohne Anwendung irgend welcher Kautschukverbindung dargestellt, da man bei Benützung von grauen sowohl, wie auch von schwarzen Gummischläuchen stets Schwefelsäure-haltiges Chlorwasser erhält.

14) Bei einem Versuche, die Einzelbestandtheile dieses Silicates quantitativ zu bestimmen ergaben sich aus 0,0408 Gr. gelöstem Silicat:

			Procente
Eisenoxyd und Thonerde	= 0,0186	Gr.	45,6
Magnesia	= 0,0024	„	5,9
Kali	= 0,0014	„	3,4
Kieselerde	= 0,0187	„	45,8
Summa der Einzelbestandtheile	0,0411	Gr.	100,7.

Der jetzt noch gebliebene unlösliche Rückstand wurde zur Entfernung des noch in geringer Menge vorhandenen feineren Pulvers mit Wasser geschlemmt und es blieben nun theils farblose, theils schwach röthlich gefärbte, in Phosphorsalz unlösliche, rundlich abgeschliffene Körnchen von $^1/_2$—1 mm. Durchmesser. 0,0528 Gr. derselben fein zerrieben und mit Flusssäure und concentrirter Schwefelsäure behandelt, wurden vollständig verflüchtigt. Die Körner waren mithin reiner Quarz.

Der vorstehend analysirte Bodensatz war aus einer Flasche, die ursprünglich 666 Gr. Wasser enthielt und ist hiernach die Eingangs mitgetheilte Zusammensetzung des Bodensatzes für 1000 Theile Wasser berechnet.

Nachschrift

betr. die Bestimmung der Kohlensäure in kohlensauren Salzen.

Erst nach dem Druck vorstehender Abhandlungen wurde ich bei nochmaliger sorgfältigster Durchsicht der einschlägigen Literatur darauf aufmerksam, dass bereits Persoz*) im Jahr 1861 die Zersetzung der kohlensauren Salze durch saures Chromsaures Kali zur directen Bestimmung der Kohlensäure anwendete.

*) Comptes rendus 53, 239.

Sitzung vom 6. Februar 1875.

Mathematisch-physikalische Classe.

Herr v. Siebold hält einen Vortrag:

„Ueber das Anpassungs-Vermögen der mit Lungen athmenden Süsswasser-Molluscen."

1. In neuester Zeit ist man durch die auf dem hohen Meere angestellten Tiefsee-Untersuchungen, welche so ausserordentlich interessante Bereicherungen der Tiefsee-Fauna zu Tage gefördert haben, auch auf die Tiefsee-Fauna der Binnenseen aufmerksam geworden. Namentlich hat es sich seit einigen Jahren Herr F. A. Forel zur Aufgabe gemacht, die Tiefsee-Fauna der Schweizer-Seen zu erforschen. Den Bemühungen desselben verdankt man bereits die Erkenntniss von höchst überraschenden Thatsachen in Bezug auf Verbreitung der Thierwelt in den Tiefen des Genfer-Sees. Mich hat unter den Mittheilungen, welche Herr Forel über die Tiefsee-Fauna des genannten Sees bekannt gemacht hat [1]), die Beobachtung ganz besonders angezogen, dass sich unter den aus sehr beträchtlicher Tiefe zu Tage geförderten Gasteropoden auch zwei Lungenschnecken-Arten vorgefunden haben, (nämlich *Limnaea stagnalis Müll.* u. *abyssicola Br.* [2]), von welchen Forel aussagte: dass ihre Lungenhöhlen keine Luft sondern Wasser ent-

1) Vergl. F. A Forel: Introduction à l'étude de la faune profonde du lac Léman, in dem: Bulletin de la Société Vaudoise des sciences naturelles. Lausanne 1869. Tom. X, nr. 62; pag. 217, und desselben Materiaux pour servir à l'étude de la faune profonde du lac Léman, ebenda. Lausanne 1874. Tom. XIII, nr. 72.

2) Vergl. Forel: Materiaux etc. pag. 112, wo man von Dr. A. Brot diese neue Art beschrieben findet.

hielten und sich dieselben mithin durch Adaptirung in Kiemenhöhlen umgewandelt hätten.[3])

2. Mich überraschte übrigens diese Beobachtung ganz und gar nicht, da mir schon seit dem Jahre 1857 das Vorkommen von Limnaeen in sehr grosser Tiefe des Bodensees bekannt war. Als ich nämlich im October des genannten Jahres bei Langenargen im Bodensee mit Grundnetzen nach dem merkwürdigen Kilch (*Coregonus hiemalis* oder *acronius*) fischen liess, musste das Netz, um dieser in sehr grosser Tiefe auf dem Grunde sich aufhaltenden Salmoneer habhaft zu werden, bis auf den Boden des Sees, 40 Klafter, also etwa 70 Meter hinabgelassen werden[4]). Als sicherer Beweis, dass das Netz wirklich auf dem Grunde des Sees in solcher Tiefe entlang gezogen war, galt den Fischern der mit den gefangenen Fischen heraufgezogene Schlamm,

3) Vergl. Forel: Materiaux etc. pag. 53. „L'existence de ces Gastéropodes pulmonés dans des profondeurs où ils ne peuvent plus avoir de relations avec l'atmosphère est intéressante à plus d'un titre. Les poumons sont vides d'air et remplis d'eau, ce qui se démontre facilement en ouvrant cette cavité sous l'eau. Les poumons se sont donc transformés en une chambre branchiale. Mais l'on peut se demander si cette modifications n'est pas seulement accidentelle, si ce ne sont pas quelques individus égarés loin de la surface qui, privés de la respiration aérienne, se sont accommodés à la respiration aquatique. Nous croyons pouvoir affirmer que cette espèce (nous ne parlons ici que du Limnée abyssicole, la seule qui se trouve fréquemment dans ces régions) est bien acclimatée aux grandes profondeurs et y vit normalement. Nous nous fondons pour cela sur la fréquence relative de ses animaux, qui nous prouve que leur existence n'y est point accidentelle, sur la trouvaille que nous avons faite à plusieurs reprises de paquets d'oeuf vivants que nous avons pu une fois faire développer dans notre aquarium, enfin sur la trouvaille, dans un dragage de un litre de limon, de 15 jeunes limnées de trois à quatre jours de développement, provenant évidemment d'un même paquet d'oeufs et développés dans ces grands fonds."

4) Vergl. meine Mittheilungen: über den Kilch des Bodensees *(Coregonus acronius)*, in der Zeitschrift für wissenschaftliche Zoologie, Bd. IX. 1858. pag. 295.

in welchen viele Limnaeen zu bemerken gewesen waren. Ich hatte einige Gehäuse dieser aus tiefer See heraufgebrachten Limnaeen bis heute in meiner Sammlung aufbewahrt, so dass sie mir Herr Clessin, der beste Kenner unserer einheimischen Conchylien, als *Limnaea auricularia L.* bestimmen konnte.

Obgleich mir schon damals das Vorkommen von Lungenschnecken in so grosser Wassertiefe aufgefallen war, während ich an derselben Stelle auf der Wasseroberfläche nirgends eine solche *Limnaea* Athem holen sah, war ich doch zu sehr mit dem Kilchfang beschäftigt, als dass ich noch weiter auf die übrigen aus der Bodensee-Tiefe mit heraufgebrachten Thiere geachtet hätte.

3. Erst zwei Jahre später, bei einem längeren Gebirgs-Aufenthalt in Reit im Winkel während des August-Monats 1859 wurde ich wieder an das Vorkommen jener Lungenschnecken in der Tiefe des Bodensees erinnert. Ich besuchte nämlich, von Reit aus, den benachbarten bei Seehaus gelegenen seichten und nicht sehr umfangreichen Ferchensee, welcher sich durch sein klares meergrünes Wasser auszeichnet, und dessen Grund überall mit grossen Geröllsteinen belegt ist. Auf diesen Steinen krochen unzählige Limnaeen umher (welche sich späterhin bei der von Herrn Clessin vorgenommenen Revision ebenfalls als *Limnaea auricularia* herausstellten), von denen aber kein einziges Individuum an die nahe Oberfläche des klaren Wassers durch Auftauchen zu gelangen suchte, um frische Luft in ihre Lungenhöhle aufzunehmen. Ich verweilte absichtlich längere Zeit an diesem See, war aber trotz der grössten Beharrlichkeit und Aufmerksamkeit von meiner Seite und trotz der ungemeinen Klarheit des Wassers durchaus nicht im Stande, auch nur eine einzige dieser zahlreichen Lungenschnecken sich an die Wasseroberfläche begeben zu sehen, um hier Athem zu holen. Mir war dieses fortwährende

Verweilen von Lungenschnecken unter Wasser um so mehr aufgefallen, da ich bei meinen früheren Besuchen stehender Gewässer der Ebenen von Berlin, Königsberg und Danzig das Auf- und Absteigen der mit Lungen athmenden Limnaeen und Planorben in denselben, um Luft zu schöpfen, oft genug und auf das Deutlichste habe beobachten können. Bei diesem gänzlichen Unterlassen des Luftathmens, wie ich es an den Limnaeen im Ferchensee so bestimmt und unausgesetzt wahrnehmen konnte, kamen mir wieder jene Limnaeen des Bodensees ins Gedächtniss, welche gleichfalls das Athemholen an der Wasseroberfläche ganz aufgegeben hatten.

4. Ich benutzte übrigens damals noch eine andere Localität in der Nähe von Reit im Winkel zu meinen Beobachtungen, nämlich einen sehr rasch fliessenden Gebirgsbach, der eine Sägemühle in Bewegung zu setzen hatte. Oberhalb der Mühle war dieser Bach in einem langen hölzernen Aquäduct eingeengt, dessen Wände mit vielen Individuen einer kleinen *Limnaea* (wahrscheinlich *L. mucronata Held*) besetzt waren. Dieser Aquäduct war in einer ziemlich langen Ausdehnung so angebracht, dass ich das sehr rasch darin hinfliessende Wasser, sowie die an den Wänden des Aquäducts festsitzenden oder umherkriechenden Limnaeen auf das genauste beobachten und verfolgen konnte; aber auch diese Limnaeen sah ich niemals an den Wänden des Wasserkanals hinaufkriechen, um Luft zu schöpfen.

5. Um mich noch einmal von jener merkwürdigen Erscheinung des Unterlassens der Luftathmung bei im Wasser lebenden Lungenschnecken zu überzeugen, besuchte ich während meines letzten Aufenthalts in Berchtesgaden im September 1874 den Königssee mehrere Male und beobachtete dort vom Ufer aus die am unteren Ende des Sees, in der Nähe seines Ausflusses auf dem Grunde des durchsichtigen Sees an den Steinen umherkriechenden Lungenschnecken längere Zeit. Indem ich sie unausgesetzt im Auge

behielt, bemerkte ich auch nicht ein einziges Mal an einer solchen Schnecke das Bedürfniss, ihre Lungenhöhle an der Wasser-Oberfläche mit frischer Luft zu füllen, obgleich sie ein solches Athemholen mit Leichtigkeit hätte ausführen können, da die Steine, auf welchen ich sie umherkriechen sah, an ganz seichten Stellen des Sees festlagen. Ich will hier nur noch hinzufügen, dass diese Lungenschnecken, welche sich mir am Königssee als Beobachtungsobject dargeboten haben, den Arten *Limnaea mucronata Held*, *Planorbis carinatus Müll.* und *laevis Held* angehörten.

Es hatten demnach in allen diesen verschiedenen Localitäten, im tiefen Bodensee, im seichten Ferchensee, an flachen Stellen des Königssees und in dem schnell fliessenden Wasser eines Aquäducts bei Reit im Winkel, die der Gattung *Limnaea* und *Planorbis* angehörenden Lungenschnecken, wie es scheint, gänzlich verlernt, ihre Lungen als solche zu gebrauchen, und aufgegeben, dieselben mit frischer Luft zu füllen.

6. Eine andere Beobachtung, welche ich im verflossenen Herbste zu machen Gelegenheit hatte, kann ich nicht unerwähnt lassen, da sie sich gleichfalls auf das Unterbrechen der Luftathmung bei Lungenschnecken bezieht, ohne dass die dabei betheiligten Thiere in ihrer sonstigen Existenz gestört worden wären Als ich nämlich während des vergangenen Octobers die vorjährige im hiesigen Glaspallaste veranstaltete landwirthschaftliche Ausstellung mehrmals besuchte, wurde meine Aufmerksamkeit unter anderen auf die in sehr zweckmässig eingerichteten Aquarien ausgestellten einheimischen Fische und auf einige andere amphibisch lebende Wasserthiere gelenkt. Unter diesen Thieren zogen in einem Aquarium mehrere sehr gross ausgewachsene Lungenschnecken, welche ich als zur Species *Limnaea stagnalis* gehörend erkannte, stets mein Augenmerk ganz besonders auf sich; dieselben hielten sich näm-

lich fortwährend am Grunde des Aquariums auf, ohne auch nur ein einziges Mal an die Wasseroberfläche zum Luftathmen hinaufzukriechen; ich mochte noch so lange vor diesem Aquarium verweilen und noch so oft innerhalb einiger Tage mein Augenmerk auf diese stets tief unter Wasser ausdauernden Limnaeen richten, nie sah ich dieselben Luft schöpfen. Es konnte mir zugleich bei der Aufmerksamkeit, welche ich diesem Aquarium mit seinem Inhalt widmete, nicht entgehen, dass dieses Aquarium, wie die übrigen, eine sehr zweckmässige Einrichtung besass, welche es den Lungenschnecken möglich machte, die Unterbrechung der Luftathmung ungefährdet zu ertragen Es ergoss sich nämlich in das Aquarium von oben herab ein sehr starker Strahl des zu- und ablaufenden Wassers, welcher stets eine grosse Menge atmosphärischer Luft bei dem Einströmen mit in das Wasser hinabriss, so dass also auf diese Weise fortwährend dem Wasser des Aquariums eine grosse Menge frischer atmosphärischer Luft beigemengt wurde.

7. Ich durfte die unter den erwähnten verschiedenen Verhältnissen von mir wahrgenommene Unterlassung des Luftathmens dieser Limnaeen wohl auf folgende Art erklären. Die in dem Aquari umstets unter Wasser verweilenden Limnaeen waren von einem mit atmosphärischer Luft so reichlich imprägnirten Wasser umgeben, dass sie an Stelle der Luftathmung Wasserathmung eintreten lassen konnten, um so ihr Blut mit frischem Sauerstoff zu versorgen, wobei ihre Lungenhöhle Wasser statt Luft aufnehmen musste und mithin die Function einer Kiemenhöhle übernehmen konnte.[5]) In ganz ähnlicher Weise lässt

5) Ich will hier noch bemerken, dass diese Limnaeen von dem Stadtfischer Kuffer kurz nach dem Herrichten der Ausstellungs-Aquarien aus einem in der Nähe von München befindlichen und mit stehendem Wasser gefüllten Graben zu dem Ausstellungs-Zwecke herbeigeholt worden sind.

sich das Aufgeben des Luftschöpfens, wie bei diesen Limnaeen, auch bei jenen Lungenschnecken erklären, welche ich in dem seichten Ferchensee und an den flachen Stellen des Königssees beobachtet habe[6]); auch hier konnte ich mich überzeugen, dass fortwährend diese Seen Zuschuss von atmosphärischer Luft erhalten, sowohl durch rasch und kräftig hineinstürzende Gewässer als auch durch das aus dem Grunde der Seen eintretende Wasser. Gerade dieser zuletzt erwähnte Wasserzufluss wird viel atmosphärische Luft mitbringen, indem jene unterseeischen Zuflüsse sich aus den atmosphärischen Niederschlägen bilden, welche als Regen in der Umgebung der Seen, in die Erde und Felsritzen eindringend, atmosphärische Luft mit fortreissen und zugleich in sich aufnehmen und zwar in so grosser Menge, dass solches Wasser, wenn dasselbe in Form unterirdischer kleiner Quellen auf dem Grunde der Seen in diese eintritt, sehr oft die überschüssige Luft wieder fahren lässt, die alsdann als kleinere und grössere Luftperlen durch das Wasser nach oben dringt, und zum Theil wieder in die Atmosphäre zurücktritt, während ein anderer Theil derselben unterwegs von dem Wasser absorbirt wird. An den flachen Stellen solcher Seen verrathen ja oft genug dort, wo der Grund mit Schlamm oder Sand bedeckt ist, die kleinen ausströmenden unterirdischen Gewässer ihren Eintritt in den See dadurch, dass sie, Schlamm und Sand vor sich her etwas in die Höhe treibend, jene Luftperlen austreten lassen. Die atmosphärische Luft, welche auf die angedeutete Weise dem Wasser der Seen beigemengt wird, ruft gewiss in den jene Gewässer bewohnenden Lungenschnecken die Neigung hervor, statt der beschwerlichen, mit Zeit- und Kraftaufwand verknüpften an der Wasseroberfläche vorzunehmenden Luftathmung, die bequemere Wasserathmung an die Stelle treten zu lassen. In jenen

6) Vergl. oben pag. 41 no. 3 u. pag. 42 no. 5.

Fällen, wo durch irgend ein Ereigniss Lungenschnecken in die Tiefe der Seen gelangt sind, werden solche Schnecken alsbald das Luftathmen haben aufgeben müssen, um dasselbe mit dem Wasserathmen zu vertauschen, da ihnen das Zurücklegen eines so langen Weges aus dem Tiefsee-Grunde bis hinauf zur Wasseroberfläche gewiss ein unüberwindliches Hinderniss gewesen, das Respirations-Bedürfniss regelmässig und genügend zu bestreiten, während gleichzeitig das von atmosphärischer Luft in hinreichender Menge erfüllte Tiefsee-Medium, welches sie zunächst umgab, zur Wasserathmung gleichsam aufforderte.

Diese Beobachtungen beschränken zugleich in verschiedenen Beziehungen die bisherigen Anschauungen, mit welchen man die Sätze festhalten zu müssen geglaubt hat, nämlich: 1., dass Lungenschnecken nur in geringer Tiefe in der Nähe des Wasserspiegels sich aufzuhalten pflegen, um sich ohne Mühe und Zeitaufwand mit der freien Atmosphärischen Luft in Verbindung setzen zu können, und 2., dass Lungenschnecken nur vorübergehend in grösseren Tiefen, die nicht über 20 Fuss betragen dürfen, ausdauern können.[7])

8. Ueberblicken wir nun noch einmal das Vermögen der erwähnten Lungenschnecken, sich je nach den verschiedenen äusseren Verhältnissen auch wie Kiemenschnecken zu benehmen und dadurch die Integrität ihres Organismus zu ermöglichen, so werden wir dieses Vermögen zu jenen Erscheinungen in der Thierwelt rechnen müssen, welche man als Anpassungs-Vermögen aufzufassen hat. Ja, man kann in den vorliegenden Fällen sogar jene beiden Reihen von Anpassungsgesetzen repräsentirt finden, welche von Haeckel[8])

---

7) Man vergleiche die hierauf Bezug nehmenden Bemerkungen Weissmann's in seiner Schrift: Ueber den Einfluss der Isolirung auf die Artbildung. Leipzig 1872. pag. 11.

8) Vergl. Haeckel: Natürliche Schöpfungsgeschichte. 4. Auflage. 1873 pag. 200.

aufgestellt worden sind, nämlich die Reihe von directen oder unmittelbaren Anpassungen und die Reihe von indirecten oder mittelbaren Anpassungen. Als eine directe (unmittelbare) Anpassung wird man den oben bei no. 6 erwähnten Fall [9]) zu nehmen haben, wo die vollständig ausgewachsenen Limnaeen, sobald sie aus ihrem gewohnten, stehendes Wasser enthaltenden Aufenthaltsorte in jenes Aquarium versetzt waren, welches durch ununterbrochene Zufuhr mit luftreichem Wasser versehen wurde, sich veranlasst sahen, in kürzester Zeit die Wasserathmung mit der bisherigen Luftathmung zu vertauschen. Anders verhalten sich die unter no. 3, 4 und 5 von mir mitgetheilten Fälle [10]); hier ist die Adaptirung als eine indirecte (mittelbare) aufzufassen, indem die an Stelle der Luftathmung getretene Wasserathmung gewiss schon von vielen aufeinanderfolgenden Generationen vorgenommen und durch Vererbung bereits vollständig zu einer bleibenden Gewohnheit ausgebildet worden war. [11])

Wie stark übrigens das Anpassungs-Vermögen in diesen Lungenschnecken entwickelt ist, geht noch daraus hervor, dass solche wasserathmende Lungenschnecken sich ebenso

9) Vergl. oben pag. 43.

10) Vergl. oben pag. 41 und 42.

11) Welchen Antheil übrigens bei der Anpassung der oben erwähnten Lungenschnecken das sogenannte Wassergefässsystem übernimmt, darüber werden noch Experimente und Untersuchungen anzustellen sein, wiewohl solchen Versuchen grosse Schwierigkeiten in den Weg treten werden, da das Wesen und die Bedeutung des Wassergefässsystems der Molluscen, ich kann es nicht verschweigen, überhaupt noch sehr unvollkommen gekannt ist. Das Wassergefässsystem ist im Fusse vieler See-Gasteropoden von delle Chiaje zuerst beobachtet und beschrieben worden (vergl. Bronn's Classen etc. a. a. O. pag. 977), dasselbe ist aber auch bei den Süsswasser-Schnecken vorhanden; ich habe den hervorgestreckten Fuss an rasch aus dem Wasser genommenen Lymnaeen öfters oedematös aufgetrieben und bei dem Zurückziehen eines solchen gedunsenen Fusses das Wasser in Strahlen aus demselben hervorspritzen gesehen.

rasch, selbst nach sehr langer Zeit, wieder an Luftathmung gewöhnen können, wie das die Versuche beweisen, welche von Forel[12]) und von A. Brot[13]) in Genf mit den Lymnaeen angestellt worden sind. Forel konnte bei dieser Gelegenheit seine Verwunderung nicht unterdrücken, dass Lymnaeen, welche aus sehr grosser Tiefe (von 25 bis 250 Meter und darüber) heraufgezogen waren, in ein Aquarium versetzt, alsbald wieder Luftathmung vorgenommen haben.[14])

9. Man könnte die Frage aufwerfen, ob die einfache Lungenhöhle einer Süsswasserschnecke auch wirklich im Stande sein möchte, die Thätigkeit einer Kiemenhöhle zu übernehmen. Hierauf lässt sich erwiedern: da die Kiemenhöhle der Prosobranchiaten, z. B. der im süssen Wasser lebenden Paludinen sich ganz an derselben Stelle befindet, wo die Lungenhöhle der Land- und Wasserschnecken angebracht ist, da ferner bei den mit einer Lungen- oder Kiemenhöhle athmenden Gasteropoden das Athemloch an gleicher Stelle sich nach aussen öffnet, so steht diesem Athemholen kein Hinderniss im Wege, Wasser oder Luft aufnehmen zu können. Bei den Lungenschnecken breiten sich die Blutkanäle in den Wandungen der Lungenhöhle aus, bei den mit Kiemenhöhlen versehenen Schnecken ragen verschiedene mit Blutkanälen durchzogene Kiemen-Fortsätze

---

12) Am angeführten Ort pag. 54.

13) Ebenda pag. 113.

14) Forel's Worte lauten hierüber (a. a. O.): „Mais ce qu'il y a peut-être de plus frappant dans ce limnée amphibie, c'est la facilité avec laquelle il reprend le mode de respiration normal aux autres espèces de son genre, aussitôt qu'on le met en contact de l'air. Dès le premier jour où nous le plaçons dans un aquarium, nous le voyons venir ouvrir à la surface l'orifice de sa cavité respiratoire et la remplir d'air, comme le fait tout limnée normal. Et, chose curieuse au point de vue physiologique, l'animal ne semble point souffrir de cette révolution violente, et nous avons pu en conserver vivants pendant des mois après ce change ment de régime respiratoire."

frei in die Kiemenhöhle hinein. In beiden Formen der Respirationsorgane vollzieht sich der Athmungsprocess auf gleiche Weise, indem die Luft oder das mit Luft imprägnirte Wasser die flimmernden Wandungen der Athemhöhlen rundumher berührt. Bei solcher Aehnlichkeit in der Anordnung der beiden Respirationsorgane, der Lungen und Kiemen, kann es wohl nicht auffallen, wenn hier ein Lungenapparat als Kiemenapparat vicarirt, wie das bei den oben erwähnten, mit Lungen athmenden Wasserschnecken wirklich der Fall ist.[15])

Es kömmt übrigens umgekehrt das Vicariren des Kiemenapparats als Lungenapparat in einer anderen Thiergruppe, nämlich unter den Crustaceen noch viel verbreiteter vor. Ich erinnere nur an die grosse Anzahl von sogenannten Landkrabben, welche sich mehrere Monate lang ununterbrochen vom Wasser auf den Inseln Westindiens entfernt halten und nur zur Fortpflanzungszeit das Meer aufsuchen; noch merkwürdiger benimmt sich auf den Sunda-Inseln der *Birgus latro,* welcher Krebs, wie berichtet wird, niemals ins Wasser geht, sich in Erdlöchern verborgen hält, auf Palmenbäumen nach Nahrung umherklettert und sogar, in salziges oder süsses Wasser gebracht, umkommen soll.[16])

15) Es wird durch diese Erfahrung zugleich ein Ausspruch Keferstein's berichtigt, welcher dahin lautet: Die Land- und Süsswasser-Pulmonaten „athmen die freie Luft durch sackartige lungenartige Organe und wenn diese auch in ihrem Bau sich wesentlich von Kiemen kaum unterscheiden, so scheinen sie jedoch nicht das Vermögen, die im Wasser aufgelöste Luft abzuscheiden, zu besitzen, so dass diese Thiere entweder nur in der freien Luft oder in Wassern, wo sie häufig an die Oberfläche steigen und dann nach Art mancher Insecten eine Luftblase mit hinabnehmen können, zu leben vermögen." Vergl. Keferstein in Bronn's Classen u. Ordnungen der Weichthiere. Bd. III. Abth. 2. (1862–66). pag. 1261.

16) Vergl. D'Amboinsche Raritäten-Kammer door Rumphius. 1705. pag 9, u. Naturgeschichte der Krabben und Krebse von Herbst. Bd. II. 1796. pag. 36.

Hier hätte also bei diesen Krebsen das Anpassungs-Vermögen unter dem Einfluss äusserer Bedingungen eine so grosse Veränderung in ihrer Lebensweise zugelassen, dass sich aus Wasser athmenden Thieren vollkommene Luft athmende Thiere vermittelst Vererbung hervorgebildet haben. Solche Landcrustaceen haben zugleich sehr geräumige Kiemenhöhlen, die einen grösseren Wasservorrath beherbergen können, welcher Vorrath aber wohl nur dazu nützen wird, die zarten Kiemenfäden oder Kiemenblätter feucht zu erhalten. Durch Vertrocknen dieses Respirations-Apparats würde jedenfalls der Blutlauf in demselben unterbrochen, während bei Fortdauer des Blutlaufs durch Aus- und Eintritt von atmosphärischer Luft der Athmungsprocess in diesen als Lungenhöhlen wirkenden Kiemenhöhlen wird unterhalten werden können.

Ein ebenso auffallendes Beispiel von Anpassungs-Vermögen bieten unter den Fischen die verschiedenen Cobitis-Arten dar, welche bekanntlich zu jeder Zeit und augenblicklich, je nach den sie umgebenden verschiedenen Lebens-Bedingungen, die nothwendigen Athmungs-Functionen bald mit ihren Kiemen bald mit ihrem Verdauungskanal ausführen, indem sie den letzteren nach Art einer Lunge in Thätigkeit treten lassen. Hier findet in der That ein Anpassungsvermögen statt, welches im höchsten Grade überraschen muss. Dass der Darmkanal bei den Cobitiden wirklich als Lunge die Stelle der Kiemen vertreten kann, ergiebt nicht bloss die anatomische Untersuchung des Darms solcher Fische, wenn dieselben eine Zeit lang Luft geathmet haben, sondern wird noch besonders klar erwiesen durch die sehr genauen eudiometrischen Untersuchungen, welche vor mehreren Jahren auf meine Veranlassung von Dr. Baumert über die Respiration der *Cobitis fossilis* vorgenommen worden sind.[17])

17) Diese eudiometrischen Untersuchungen wurden nach Bunsen's Methode von dem leider jetzt schon verstorbenen Dr. M. Baumert im

Nachdem durch diese Untersuchungen das Anpassungs-Vermögen der *Cobitis fossilis* ins klarste Licht gesetzt worden ist, begreifen wir es jetzt, warum in solchen stehenden Gewässern, welche während der wärmeren Jahreszeit austrocknen, die darin befindlichen Cobitiden nicht zu Grunde gehen, sondern ihr Leben dadurch zu fristen fähig sind, dass sie sich tiefer in den schlammigen Grund ihres bisherigen Wohnortes eingraben und sich nachher ihres Darms, welcher während dieser Zeit aus Futtermangel gänzlich leer geworden ist, und so vom Maule aus mit atmosphärischer Luft gefüllt werden konnte, als lungenartiges Respirationsorgan bedienen können.

10. Fasse ich nun die verschiedenen oben erwähnten Fälle des Anpassungs-Vermögens zusammen, und halte ich mir dabei die Frage vor, warum wurde es jenen Lungenschnecken so leicht, bei veränderten Bedingungen der sie umgebenden Aussenwelt sich diesen Veränderungen anzupassen, so werde ich mich, um diese Frage beantworten zu können, zur Descendenztheorie und Transmutationstheorie wenden müssen, um mittelst dieser seit Jahren todt geschwiegenen nnd erst seit neuerer Zeit wieder ins Leben gerufenenen Abstammungs- und Umbildungs-Lehre die oben aufgeworfene Frage beantworten zu können. Offenbar sind die ältesten Molluscen der Vorzeit mittelst Kiemen athmende Weichthiere gewesen, und erst später, nachdem allmählich aus dem Weltmeer trockenes Land auftauchte, haben sich bei dem Zurückziehen der Gewässer verschiedene Formen von Kiemen-Molluscen, welche auf dem Trockenen zurückgeblieben sind, diesen neuen Verhältnissen

Jahre 1851—52 in dem damals unter meiner Leitung stehenden physiologischen Institute zu Breslau ausgeführt und mit den dabei gewonnenen Resultaten von demselben in einer besonderen Schrift unter dem Titel: „Chemische Untersuchungen über die Respiration des Schlammpeizgers (Cobitis fossilis), Heidelberg 1852“, niedergelegt.

der sie umgebenden Aussenwelt angepasst, und die ihnen sich darbietende atmosphärische Luft als Ersatz des zurückgewichenen Wassers zu dem für ihre Existenz nothwendigen Athmungsgeschäft verwendet.

Diese Hypothese stützt sich auf jene Anschauungen, womit schon vor mehreren Jahren zwei ausgezeichnete Zoologen und Paläontologen, Bronn und Rütimeyer, die Verbreitung der Organismen auf der Erdoberfläche nach ganz natürlichen Gesetzen erklärt haben. Von Bronn[18]) wurde die Entwicklung der Landthiere, welche sich aus den Wasserthieren hervorgebildet haben, als *terripetaler* und *progressiver Entwicklungs-Gang* bezeichnet und auch Rütimeyer[19]) hat die Aufeinanderfolge der Wasser- und Landthiere von dieser *terripetalen Tendenz* abgeleitet. Letzterer fügt aber noch folgende Bemerkung hinzu[20]): „Fälle umgekehrter Art, Beispiele *halipetaler Tendenz* wüsste ich kein einziges aufzuführen; sind auch Luftathmer häufig angewiesen, ihre Nahrung im Wasser zu suchen, so sehen wir Luftathmung, einmal erworben, nie mehr aufgegeben, und selbst der Uebertritt aus dem salzigen in's süsse Wasser scheint durchweg leichter möglich zu sein, als der umgekehrte Weg.“ Die erste Hälfte dieser Bemerkung wird jetzt eine Einschränkung erleiden müssen, da die von Forel und mir an den mit Lungen athmenden Wasserschnecken gemachten Beobachtungen beweisen, dass diese unter gewissen äusseren Lebensbedingungen doch auch ihre Luftathmung wieder aufgeben können, wodurch sie an ihre frühsten Vor-

---

18) Vergl. Bronn: Untersuchungen über die Entwicklungs-Gesetze der organischen Welt während der Bildungszeit unserer Erd-Oberfläche. 1858. pag. 112 und 351, und dessen Vortrag: Die Entwicklung der organischen Schöpfung. 1858. pag. 14.

19) Vergl. Rütimeyer: Ueber die Herkunft unserer Thierwelt. 1867. pag. 17.

20) Ebenda. pag. 18.

fahren erinnern. Solche jetzt noch unter unseren Augen vorgehende Umwandlungen werden nach der neueren Anschauungsweise als sogenannte Rückschläge oder Rückerinnerungen aufgefasst und bekanntlich mit dem gemeinsamen Namen Atavismus bezeichnet.

In Bezug auf die zweite Hälfte der oben angeführten Bemerkung Rütimeyer's lassen sich bei einer Musterung des verschiedenen Thierlebens der Jetztwelt Beispiele auffinden, welche beweisen, dass es doch auch Beispiele von halipetaler Tendenz giebt und dass manche Wasserthiere unter dem Einfluss der Rückerinnerung den Rückweg aus dem süssen Wasser ins Meerwasser zu finden wissen. Ganz abgesehen von den jungen Stören, den jungen Lachsen und anderen jungen Seefischen, welche stets, nachdem sie im süssen Wasser aus dem Laich sich entwickelt und ihre erste Jugendzeit überstanden haben, das Meerwasser aufsuchen, berufe ich mich hier noch auf die merkwürdige Lebensweise der Aale, welche in süssen Gewässern, oft ausserordentlich weit vom Meere entfernt, sehr gross auswachsen, und welche, wenn sich in ihnen zum ersten Male der Fortpflanzungstrieb regt, durch diesen zum Meere hinabgedrängt werden, um dort, wie ihre Voreltern, zu laichen. Kaum haben die ganz jungen Aale sich etwas gekräftigt, so treibt sie die ererbte Gewohnheit aus dem Meere in das süsse Wasser, um hier ihre übrige Lebenszeit zuzubringen, bis der Geschlechtstrieb auch sie wieder zum Uebertritt aus dem süssen ins salzige Wasser veranlasst, von wo sie dann niemals wieder ins süsse Wasser zurückkehren [21]).

---

21) Bronn hat ebenfalls diese Wanderlust des Aals besprochen, jedoch das Aufsteigen desselben aus dem Meere in dass süsse Wasser mehr betont, als dessen Rückkehr zum Meere. Vergl. Bronn's Rede: Ueber den Stufengang des organischen Lebens von den Inselfelsen des Oceans an bis auf die Festländer. Heidelberg 1859. pag. 11.

11. Zum Schlusse dieser Mittheilungen will ich nur noch darauf hinweisen, dass sich durch die auf die Binnen-Seen jetzt angewendete Tiefsee-Fischerei eine neue und gewiss sehr ergiebige Fundgrube zu Untersuchungen und Forschungen eröffnet hat. So sehr ich mich über diesen Fortschritt freuen muss, kann ich es aber nicht unterlassen, folgenden Wunsch auszusprechen: möchten doch die Freunde des einheimischen Thierlebens sich veranlasst sehen, diese neue Fundgrube auszunützen, denn gewiss würden dieselben durch eine solche Thätigkeit unsere Kenntnisse über die Verbreitung des Thierlebens mehr fördern als durch das blosse Einsammeln und Beschreiben sogenannter neuer Species, welche bei näherer Besichtigung und Vergleichung am Ende doch keine besonderen specifische Artcharaktere an sich tragen und nichts anderes repräsentiren als mannichfaltige untergeordnete Artabweichungen einer lange gekannten Species, die, durch neue äussere Verhältnisse angeregt, vermittelst ihres Anpassungs-Vermögens und unter dem Einfluss der Vererbung eine mehr oder weniger auffallende Umwandlung erlitten hat.

Wohl fühlend, dass ich in diesen fragmentarischen Mittheilungen gar manche Lücke offen gelassen habe, hoffe ich wenigstens, dass es mir damit gelungen sein dürfte, die Aufmerksamkeit auf ein noch wenig beachtetes Forschungs-Gebiet gelenkt zu haben.

München, den 1. Februar 1875.

Herr v. Pettenkofer spricht:

„Ueber ein Reagens zur Unterscheidung der freien Kohlensäure im Trinkwasser von der an Basen gebundenen.“

Bei Gelegenheit früherer Mittheilungen über die Bestimmung der Kohlensäure im Trinkwasser habe ich schon darauf aufmerksam gemacht, dass die Kohlensäure im Trinkwasser, auf welche die öffentliche Meinung beim Genusse und bei der Wahl eines Wassers gewöhnlich so hohen Werth legt, nur selten frei im Wasser absorbirt ist, sondern in der Regel an Basen, namentlich an Kalk und Bittererde gebunden ist, welche als doppelt kohlensaure Salze im Wasser gelöst sind, und dass namentlich in den Quellen und Brunnen aus der Kalkformation in der Regel keine Spur mehr Kohlensäure enthalten ist, als zur Bildung der im Wasser enthaltenen doppelt kohlensauren Salze erforderlich ist. In München und Umgebung darf man nach meiner Erfahrung mit aller Bestimmtheit annehmen, dass in einem Wasser um so mehr Kalk enthalten ist, als es mehr Kohlensäure enthält, dass man daher das Verlangen nach einem kohlensäurereicheren Wasser nicht ohne die äquivalente Beigabe von Kalk und Bittererde stillen kann. Ich habe ferner nachgewiesen, dass die Kohlensäure in den Quellen und Brunnen Münchens nicht erst im Grundwasser sich bildet, oder diesem durch kohlensäurehaltende Gasquellen aus tieferen Schichten zugeführt wird, sondern dass sie aus der über dem Wasser stehenden Grundluft

1) Sitzungsbericht 1860 S. 289 und 1871 S. 170.

stammt[2]), in welcher sie sich nur durch Verwesung organischer Substanzen erzeugen kann. In hygienischer Beziehung ist daher in München, wie überhaupt in allen Kalkformationen das kohlensäurereichere Wasser selten das bessere und reinere, weil man mit der Kohlensäure auch manche andere Stoffe mit in den Kauf nehmen muss, die man sonst gerne vermeiden möchte.

Daraus, dass organische Substanzen im lufthaltigen Boden die Quelle der vermehrten Kohlensäure in der Grundluft, und diese die Kohlensäurequelle für das Grundwasser ist, erklärt sich auch sehr einfach, dass stellenweise aus dem Boden ein und derselben Kalkformation Wasser von so verschiedenen Härtegraden kommen kann, je nachdem eben das atmosphärische Wasser, bis es sich in grösseren Massen sammelt, durch Schichten dringt, welche mehr oder weniger organische, in Verwesung begriffene Substanzen enthalten. Wenn das Drainage Gebiet einer Quelle aus einem Kalkgebirge ohne Vegetation ist, oder sehr geringe Vegetation nur hat, so können mitten im Kalk solche Quellen entspringen, wie z. B. der Fürstenbrunnen am Untersberge ist, mit dessen äusserst weichem Wasser gegenwärtig die Stadt Salzburg versorgt wird.

In dem Maasse, als im feuchten Kalkboden Kohlensäure entsteht, wird diese Kohlensäure auch sofort vom kohlensauren Kalke des feuchten Bodens gebunden, und geht in die Quellen nicht als Kohlensäure, sondern als doppeltkohlensaures Salz über. Freie Kohlensäure im Wasser wird man daher mehr in Granitformationen, als in anderen kohlensauren Kalk enthaltenden Formationen erwarten dürfen, wenn nicht unterirdische Gasquellen beträchtliche Mengen Kohlensäure dem Wasser direkt zuführen, und es sättigen, ehe sich die Kohlensäure mit kohlensauren Erden oder Alkalien sättigen kann.

2) Sitzungsbericht 1871 S. 294.

Es wäre gewiss nicht ohne Interesse, wenn man jedes Wasser sofort und leicht darauf prüfen könnte, ob es wirklich freie, ungebundene Kohlensäure besitzt oder nicht. Ich habe schon früher im Kalkwasser ein solches Mittel angegeben. Lösungen von doppeltkohlensaurem Kalk und und doppeltkohlensaurer Bittererde reagiren nicht auf Curcumapapier. Tropft man einem Wasser, durch welches man reine Kohlensäure geleitet hat, Kalkwasser zu, so reagirt es erst dann auf den Curcumafarbstoff, wenn mehr Kalkhydrat beigemischt worden ist, als dass auf 1 Aequivalent 2 Aequivalente Kohlensäure kommen. Bringt man hingegen zu einer Lösung von doppeltkohlensaurem Kalk, wie unsere gewöhnlichen Quell- und Brunnen-Wasser sind, nur einige Tropfen Kalkwasser, so reagirt die Flüssigkeit sofort alkalisch, aus Gründen, welche ich schon früher mitgetheilt habe.

Dieses Verfahren ist allerdings leicht auszuführen, aber doch nicht so einfach, und gibt das Resultat nicht so unmittelbar, wie eines, dessen ich mich bediene, und welches darauf beruht, dass Rosolsäure, welche nach Kolbe durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Carbolsäure und Oxalsäure gewonnen und gegenwärtig vielfach bei Titrirung alkalischer Flüssigkeiten und Säuren als Index benützt wird, durch kohlensaure und doppeltkohlensaure Alkalien und alkalische Erden roth gefärbt, hingegen durch freie Kohlensäure entfärbt wird. Man löst hiezu 1 Theil reine Rosolsäure in 500 Theilen 80prozentigem Weingeist, neutralisirt diese Lösung mit etwas Aetzbaryt bis zur beginnenden röthlichen Färbung, und setzt von dieser Lösung etwa 1/2 Cubikcentimeter auf ein Volum von etwa 50 Cubikcentimeter Wasser zu. Enthält das Wasser freie Kohlensäure, so ist die Flüssigkeit farblos oder gelblich, enthält es aber keine freie Kohlensäure, sondern nur doppeltkohlensaure Salze, so wird die Flüssigkeit roth. Giesst man zu einem durch Rosolsäure roth gewordenen

Wasser etwas kohlensaures Wasser, so entfärbt sich die Flüssigkeit. Dasselbe geschieht schon, wenn man mittels eines Glasrohres durch ein so geröthetes Wasser ausathmet, in welchem Falle die in der Athemluft enthaltene Kohlensäure entfärbend wirkt.

Jedes Brunnen- oder Quellwasser in München und Umgebung, welches ich noch untersucht habe, auch das Isarwasser, das Wasser der Stadtbäche wird durch Rosolsäure geröthet. Ich hatte kürzlich Trinkwasser aus Würzburg zu untersuchen, auch dieses wird ebenso, wie das Münchener Wasser geröthet.

Nicht geröthet wird destillirtes Wasser, ebenso bleibt Regen- und Schneewasser farblos.

Ich habe eine Anzahl natürlicher Mineralwasser auf freie Kohlensänre geprüft. Alle sogenannten Säuerlinge bleiben selbstverständlich farblos, Selters-, Apóllinaris-, Wildungen-Wasser, ebenso Kissinger Ragoczy, Weilbacher Schwefelwasser, Pyrmonter Eisenwasser und Marienbader Kreuzbrunnen. Karlsbader Sprudel und Mühlbrunnen, Emser Kränchen, bleiben zwar nicht so farblos wie die erstgenannten Wasser, aber werden doch nicht eigentlich roth, sondern nur röthlich gelb, enthalten demnach noch freie Kohlensäure, wenn auch nur wenig. Deutlich roth, wie gewöhnliches Brunnenwasser, werden Kissinger Bitterwasser und das Heilbronner Jod- und Bromhaltige Adelheidswasser.

Wasser, welches freie Kohlensäure absorbirt enthält, bleibt, wie schon erwähnt, auf Zusatz der Rosolsäure farblos, und erträgt, bis es geröthet wird, einen um so grösseren Zusatz einer verdünnten Lösung eines Alkalis, z. B. von kohlensaurem Natron, je mehr es freie Kohlensäure enthält. Wie weit sich darauf ein Verfahren zur quantitativen Bestimmung der freien Kohlensäure im Wasser gründen lässt, müssen weitere Versuche lehren.

Herr W. Beetz sprach:

„Ueber die Electricitätsleitung in Electrolyten."

In den *Transactions* der *Royal Society of Edinburgh*[1]) hat Herr Tait eine in seinem Laboratorium von den Herren Ewing und Mac Gregor ausgeführte Arbeit über das electrische Leitungsvermögen gewisser Salzlösungen mitgetheilt, in welcher früher von anderen Physikern über den gleichen Gegenstand bekannt gemachte Untersuchungen in einer so eigenthümlich naiven Weise behandelt werden, dass ich nicht umhin kann, jene früheren und die jetzt vorliegende Arbeit in Bezug auf den Werth der angewandten Methoden und der erhaltenen Resultate gegen einander abzuwägen.

Nachdem die Herren Ewing und Mac Gregor die älteren Versuche von Haukel, E. Becquerel, Horsford, Wiedemann und Becker erwähnt haben, sagen sie weiter:

„Die ausgedehntesten Versuche über die Leitungsfähigkeit von Zinksulphat waren die von Beetz[2]). Seine einzige Vorsichtsmassregel gegen Polarisation war die Anwendung von Zinkelectroden, welche er, sonderbar genug, amalgamirte. Seine Untersuchungen über den Zusammenhang zwischen Leitungsfähigkeit und Temperatur sind sehr werthvoll. Unglücklicherweise war er in dem anderen Theile der Arbeit — dem Zusammenhang zwischen Leitungs-

1) Transact. of the R. S. of Edinburgh. Vol. XXVII. part. 1. Session 1872—73. p. 51—70.

2) Pogg. Ann. CXVII, pag. 1. 1862.

fähigkeit und Dichtigkeit — nicht sorgfältig genug, genau dieselbe Temperatur durch die ganze Reihe von Lösungen beizubehalten, so dass seine Resultate keine genaue graphische Darstellung zulassen. Er giebt die Leitungsfähigkeit in der Gestalt eines Ausdruckes von der ersten, zweiten und dritten Potenz vom Salzgehalte der Lösung und scheint zu keiner einfacheren Beziehung zwischen denselben gekommen zu sein."

Diese wenigen Sätze enthalten eine ganze Reihe von Wissens- und Verständnissfehlern. Meine einzige Vorsichtsmassregel gegen Polarisation bestand also in Anwendung amalgamirter Zinkelectroden! Wer meine Abhandlung gelesen und verstanden hat, wird wissen, dass der Plan meiner Arbeit über die Versuche mit Zinkvitriollösung hinausging, dass er vielmehr darin bestand, die Leitungsfähigkeit jedes beliebigen Electrolyten durch Dämpfungsversuche auf die eines einzigen zu beziehen. Dieser einzige musste dann ein solcher sein, an welchem man Widerstandsmessungen wie an einem metallischen Leiter vornehmen konnte, d. h. ein solcher, in welchem die Electroden weder eine Polarisation noch einen Uebergangswiderstand zeigten. Da bot sich mir sehr natürlich die Zinksulphatlösung dar, von welcher wir durch Matteucci[3]) und noch bestimmter durch du Bois-Reymond[4]) wissen, dass sie an amalgamirten Zinkelectroden keine Polarisation gibt, und von der ich in meiner eben besprochenen Arbeit zeigte, dass in ihr an ebensolchen Electroden bei Anwendung der richtigen Vorsicht auch kein Uebergangswiderstand auftritt.[5]) Zum Ueberfluss habe ich auch selbst noch Versuche hinzugefügt, welche auch über die Abwesenheit der Polarisation beruhigten. Den Herren

3) C. R. XLIII. p. 234. 1856.

4) Monatsber. der Berliner Akademie. 30. Juni 1859. p. 443.

5) a. a. O. pag. 8.

scheint das Alles ganz unbekannt zu sein, das beweist ihr „*curiously enough.*" Man sollte fast glauben, sie hätten die Arbeit des Herrn du Bois-Reymond über nicht polarisirbare Electroden wirklich gelesen, und stimmten in dessen Verwunderung darüber ein, dass „jede zwei beliebige Stücke Zink auf beliebige Art reichlich verquickt, sich in Zinklösung gleichartig verhielten", dass „diese jede Vorstellung übersteigende Gleichartigkeit in ganz gleicher Weise stattfand, ob die beiden Zinkplatten erst eben verquickt waren und die Tropfen flüssigen Amalgams noch daran herunterflossen; ob sie seit Wochen in den krystallinischen Zustand übergegangen waren, ob sich endlich die eine derselben in dem einen, die andere in dem anderen dieser Zustände befand", und dass „die mit Hilfe der Siemens'schen Wippe bestimmte Ladungsfähigkeit dieser Combination in der That verschwindend klein, jedenfalls unvergleichlich kleiner war, als die irgend einer anderen bisher bekannten Combination." Ja selbst Herr Patry [6]), der doch eine kleine, aber messbare, Polarisation der amalgamirten Zinkelectroden gefunden hatte, bemerkte, dass dieselbe verschwand, als die Zinksulphatlösung völlig neutral war, und da ich bei meinen Versuchen völlig neutrale Lösungen anwendete, so hatte ich wohl alle möglichen Massregeln gegen die Polarisation angewandt. Von alle Dem aber wissen die Herren Ewing und Mac Gregor nichts; sie stehen noch immer auf dem Standpunkte J. Regnauld's, welcher Electroden von reinem Zink in Zinkvitriollösung für unpolarisirbar hielt [7]) und darum wundern sie sich auch gar nicht, dass Herr Paalzow [8]), bei seinen Versuchen Electroden von reinem Zink angewandt habe. Natürlich

6) Archives des sc. phys. et nat. XXXIII. p. 199. 1868.

7) C. R. XXXVIII. p. 891. 1854.

8) Monatsber. der Berliner Akad. 30. Juli 1868. p. 486.

ist das auch wieder ein Irrthum, wie ein Jeder, der Paalzow's Arbeit gelesen hat, wissen müsste. Auch er wandte selbstverständlich amalgamirtes Zink an. Die Herren nennen die, von diesem Physiker angewandte Methode „sehr sinnreich." *Curiously enough!* denn sie haben sie gar nicht verstanden. Wie sinnreich würde sie ihnen dann erst vorgekommen sein! „Er wandte als Electroden zwei Stücke von reinem Zink an, welche im Boden zweier mit gesättigter Zinksulphatlösung gefüllter Gläser angebracht waren. Diese beiden Gläser waren durch einen mit der Flüssigkeit, deren Widerstand untersucht werden sollte, gefüllten Heber mit einander verbunden." Das wäre eine sonderbare Anordnung gewesen! das fühlen die Herren denn auch und fügen desshalb hinzu: „die Diffusion der beiden Flüssigkeiten muss eine Fehlerquelle gewesen sein, besonders da der Widerstand von Mischungen ganz verschieden ist von dem ihrer Bestandtheile." Sie haben nicht begriffen, dass Herr Paalzow den Heber nicht in die mit Zinkvitriollösung gefüllten Gläser, sondern in poröse Thongefässe münden liess, welche dieselbe Flüssigkeit enthielten wie der Heber; sie haben nicht begriffen, dass Heber von verschiedener Länge angewandt wurden, um (und hierin liegt besonders das Sinnreiche des Verfahrens) lediglich den Widerstand eines bestimmten Flüssigkeitscylinders in Betracht ziehen zu können, während alle Vorgänge in den Thoncylindern und um dieselben unverändert blieben. Die Vorgänge an den Grenzen der beiden sich berührenden Electrolyten machen aber auch den Herren Verfassern Sorge: „Diese Methode (mit den Electroden von reinem Zink) vermied also die Polarisation, vorausgesetzt, dass an der Berührungsstelle der beiden Flüssigkeiten keine stattfand. Es ist uns nicht bekannt, ob irgend welche Versuche gemacht worden sind, um zu bestimmen, ob das möglich ist." Den Herren wäre ein Blick in die Arbeit

du Bois-Reymond's[9]) über Polarisation an der Grenze ungleichartiger Electolyte anzurathen, zu welcher sie dann, wenn sie bemerkt haben werden, dass bei Paalzow's Versuchen poröse Thongefässe angewandt wurden, noch die über die innere Polarisation poröser, mit Electrolyten getränkter Halbleiter[10]) hinzufügen könnten.

Ueber die Arbeiten der Herren F. Kohlrausch und Nippoldt[11]) sagen die Herren Verfasser nicht viel, aber das Wenige genügt, um die Sorgfalt, mit welcher sie Literatur lesen, hinreichend zu kennzeichnen. Kohlrausch und Nippoldt hatten sich die Aufgabe gestellt, zu untersuchen, ob das Ohm'sche Gesetz sich auch bei der Leitung durch Electrolyten vollständig bewähre, und hatten zu dem Ende Zinkvitriollösung unter Anwendung immer kleiner werdender electromotorischer Kräfte zersetzt. Die kleinste Kraft, welche sie durch alternirende Ströme darzustellen vermochten, war die von $^{1}/_{36}$ Grove. Um zu noch kleineren Kräften überzugehen, wandten sie ein Thermoelement von Kupfer und Eisen an, dessen Kraft sie mit dem des Grove-schen Elementes verglichen. Wenn die Löthstellen eine Temperaturdifferenz von 0,29° zeigten, so war die electromotorische Kraft des Thermoelementes $= ^{1}/_{429000}$ Grove, und auch bei dieser kleinen electromotorischen Kraft wurde die Gültigkeit des Ohm'schen Gesetzes noch bestätigt. Diese Kraft $= ^{1}/_{429000}$ hat also mit den alternirenden Strömen gar nichts zu schaffen. Die Herren Ewing und Mac Gregor referiren aber in folgender Weise: „Kohlrausch und Nippoldt wandten inducirte Ströme von einer magnetoelectrischen Maschine an, welche einander in schneller Folge in entgegengesetzten Richtungen folgten. Die electro-

9) Monatsber. der Berliner Akadem. 17. Juli 1856. p. 1.

10) Ebenda 4. Aug. 1856. p. 15 und 31 Jan. 1859. p. 1.

11) Nachrichten der Göttinger Ges. d. W. 18. Nov. 1868. p. 415 und Pogg. Ann. CXXXVIII p. 280 u. 370. 1869.

motorische Kraft dieser Ströme wurde mittels eines thermoelectrischen Paares auf den sehr kleinen Bruch von $^1/_{429000}$ eines Grove'schen Elementes reducirt."

Die Herren erwähnen die von Herrn Wiedemann in seinem Lehrbuch des Galvanismus mitgetheilte Zusammenstellung der von den verschiedenen Experimentatoren erhaltenen Resultate. Hätten sie doch in diesem Buche die so klare und vollständige Beschreibung unserer Versuche nachgelesen!

Und nun zu den Versuchen der Herren Ewing und Mac Gregor selbst. Nachdem sie die Mittel, die Paalzow, F. Kohlrausch und Nippoldt und ich angewandt haben, um den Einfluss der Polarisation zu entfernen, kennen gelernt haben oder doch hätten kennen lernen können, wenden sie, um es besser zu machen, Platinelectroden in allen beliebigen Lösungen an, und glauben nun die Flüssigkeitswiderstände mittelst der Brückenmethode messen zu können, wie die Widerstände fester Leiter. Alles geht nun ganz einfach, denn sie haben gefunden, „dass die Brückenmethode anwendbar sei, wenn man die augenblickliche Wirkung des Stromes auf die Lösung beobachten könne", denn „im Augenblick, in welchem der Strom geschlossen wird ist gar keine Polarisation vorhanden." Ganz richtig, aber die Schliessung dauert nicht einen Augenblick, und wenn die Herren Edlunds[12]) Versuche kennten, so würden sie wissen, dass Platinelectroden, zwischen denen der Strom von 3 Daniell'schen Elementen in verdünnter Schwefelsäure nur während der kurzen Zeit von $^1/_{50}$ Secunde geschlossen gewesen war, schon eine Polarisation angenommen haben, deren electromotorische Kraft gleich der von 0,57 Daniell'schen Elementen ist. Dauerte der Schluss, den die Herren mit ihrer Wippe hervorbrachten, wirklich

12) Pogg. Ann. LXXXV. p. 209. 1852.

noch viel kürzere Zeit? Schwerlich. Wie wenig man durch den einfachen momentanen Stromesschluss bei polarisirbaren Electroden zum Ziele kommt, haben die Herren F. Kohlrausch und Nippoldt[13]) nachgewiesen, und eben deshalb sahen sie sich veranlasst, die alternirenden Ströme an die Stelle des continuirlichen zu setzen.

Die Herren Verfasser glauben offenbar, dass sie zuerst die Brückenmethode mit kurzem Stromesschluss für die vorliegenden Zwecke angewandt haben. In meiner Abhandlung[14]) steht deutlich, dass ich es ebenso gemacht habe, aber die Anwendung polarisirbarer Electroden habe ich mir dabei nicht gestattet.

Die Herren Ewing und Mac Gregor scheinen überhaupt die Schwierigkeiten, welche die Messung der Stromesconstanten darbieten, stark zu unterschätzen; sie meinen auch, man könne die inneren Widerstände (sogenanter) constanter Ketten ebenso leicht messen, wie die fester Leiter und zwar „durch ein Electrometer (?), indem man den Strom durch einen bekannten metallischen Widerstand leitet." Wozu haben jetzt v. Waltenhofen[15]), Paalzow[16]), ich[17]) und Siemens[18]) uns die Mühe gegeben, bessere Methoden zur Bestimmung des inneren Widerstandes aufzufinden?

Ich komme endlich zu den nummerischen Ergebnissen unserer Versuche. Da werden mir zwei schwere Vorwürfe gemacht: der erste ist, dass ich nicht sorgfältig genug

13) Pogg. Ann. CXXXVIII. p. 282.

14) a. a. O. p. 8.

15) Pogg. Ann. CXXXIV. p. 218. 1868.

16) Ebend. CXXXV. p. 326 1868.

17) Sitzungsbericht der Münchener Akad. 7. Jan. 1871. p. 1.

18) Pogg. Ann. Jubelband. p. 445. 1874.

genau dieselbe Temperatur durch die ganze Reihe der Lösungen beibehalten habe. Die Herren Verfasser machen es besser; sie stellen alle ihre Versuche stets bei 10° C. an. Wer das könnte! Selbst in einem Laboratorium mit sogenannter constanter Temperatur, in welchem der Experimentator stets am Apparat zu thun hat, ist das ein Ding der Unmöglichkeit. Meine Zahlen sind stets durch Interpolation aus naheliegenden Beobachtungen gefunden, so macht es meines Wissens jeder Physiker, der seine Beobachtungen zur Aufstellung eines Formelausdruckes verwerthen will; ich durfte es um so mehr thun, als ich ausdrücklich erwähnt habe[19]), dass die Zunahme der Leitungsfähigkeit in der That zwischen ziemlich weiten Grenzen der Temperaturerhöhung proportional bleibt und ich erlaube mir in meine durch Interpolationen gefundenen Zahlen ein grösseres Vertrauen zu setzen, als in die durch directe Beobachtungen bei 10° erhaltenen der Herren Ewing und Mac Gregor.

Der zweite Vorwurf trifft den von mir gegebenen empirischen Formelausdruck[20]). „Es ist mir nicht gelungen, eine einfachere Beziehung zwischen Leitungsfähigkeit und Salzgehalt zu finden, als die, welche die erste, zweite und dritte Potenz des Salzgehaltes einführt." Ich habe gar keine andere Relation gesucht, sondern bin einfach dem gefolgt, was Viele vor mir gethan hatten. Bei der Herstellung einer empirischen Formel ist es sehr gleichgiltig, welche Gestalt sie hat, wenn sie nur die vorhandenen Thatsachen ausdrückt, und ich glaube kaum, dass die Herren darin glücklicher gewesen sind, wenn sie fanden, dass die

19) a. a. O. p. 21.

20) In der Angabe der Constanten a. a. O. p. 20 ist ein Fehler vorhanden. Es soll heissen: b = 0,0000003413. Der darunter stehende log. b. ist dagegen richtig, und da alle Rechnungen mit diesem ausgeführt sind, so ist jener Fehler ohne Folgen geblieben.

Beziehung zwischen Dichtigkeit und Widerstand einer Lösung durch das Gesetz einer Hyperbel dargestellt werde, wenn man die Ueberschüsse der Dichtigkeit über die Einheit als Abscissen, die specifischen Widerstände als Ordinaten auftrage. Es wäre schöner, wenn Beobachtung und Rechnung bei ihren Zahlen besser stimmten, auch wenn das Gesetz nicht das einer Hyperbel wäre.

Wie weit die Uebereinstimmung zwischen den Resultaten geht, welche von mir, von Paalzow und von F. Kohlrausch und Nippoldt auf drei ganz verschiedenen Wegen erhalten worden sind, haben die Letzteren gezeigt[21]). Die Uebereinstimmung ist eine vollkommen befriedigende zwischen ihren Messungen an Zinkvitriollösung und den meinigen, und zwischen ihren Messungen an verdünnter Schwefelsäure und denen, welche Paalzow an derselben Flüssigkeit angestellt hat. Die kleinen Abweichungen zwischen den verschiedenen Angaben können durch die unvermeidlichen Fehler in der Temperaturbestimmung erklärt werden; ihre Kleinheit spricht aber für die Brauchbarkeit aller drei angewandten Methoden[22]). Dass Paalzow's Angabe über den Minimalwiderstand der Zinkvitriollösung nicht ganz so gut mit der meinigen stimmt, liegt vielleicht daran, dass sein Zinksulphat nicht vollständig frei von überschüssiger Säure war. Da seine Versuche vorzüglich dazu dienten, den Widerstand der Salzgemische zu prüfen, so war dieser Umstand für ihn nicht von Wichtigkeit, indem er jedenfalls immer mit demselben Salz weiter arbeitete. Ich berechne aus seiner Angabe, dass er bei 23° das Minimum des Widerstandes = 191000 bei einer Lösung von $ZnSO_4$ in 24 H_2O (in Atomen ausgedrückt) bobachtete,

21) a. a. O. p. 376 und 386.

22) Vergl. auch die so eben erschienene Arbeit von Kohlrausch und Grotrian, Pogg. Ann. CLIV. p. 12.

dass das Maximum der Leitungsfähigkeit bei dieser Temperatur in eine Lösung von 37,38 Theilen wasserfreien Salzes in 100 Theilen Wasser stattfand und = 0,000005235 ist, während ich aus meinen Formeln den Salzgehalt 30,93 und den Werth 0,000004920 erhalten. Wir haben also offenbar mit etwas verschiedenen Lösungen gearbeitet, da nicht nur der absolute Werth, sondern auch die Lage des Maximums der Leitungsfähigkeit sich etwas ungleich herausstellt. Dass nicht die Methode die Schuld der Abweichung trägt, zeigt die oben erwähnte Controle der Messungen an verdünnter Schwefelsäure.

Wie stellen sich nun die von den Herren Ewing und Mac Gregor erhaltenen Zahlen zu den unseren? Die Herren finden das Minimum des Widerstandes bei 10°, wenn die Lösung 0,735 krystallwasserhaltiges Salz ($ZnSO_4 + 7H_2O$) auf 1 Theil Wasser enthält, d. h. 31,22 Theile wasserfreies Salz auf 100 Theile Wasser. Nach meinen Angaben[23]) tritt das Maximum der Leitungsfähigkeit bei 20° ein für das Verhältniss 30,93 Salz zu 100 Theilen Wasser. Man sieht, dass unsere Angaben fast genau übereinstimmen, wenigstens in Bezug auf die Stelle, an welcher das Maximum zu suchen ist; es fragt sich nur, ob unsere Lösung auch bei 10° ein Maximum zeigen werde. Um das zu finden suchte ich aus meinen Beobachtungsreihen 13, 14 und 15 durch Interpolation zwischen den zunächst liegenden Beobachtungen die Leitungsfähigkeit bei 10°. Ich fand:

Reihe	Salzgehalt	Leitungsfähigkeit
13	30,12	0,000003554
14	30,99	0,000003615
15	32,06	0,000003570.

23) Fortschritte der Physik. 1862. p. 441.

Auch hier liegt also, wie bei 20° das Maximum zwischen den Salzgehalten 30,12 und 32,06; wir arbeiteten folglich mit denselben Substanzen. Denn auch wenn die Methode der Herren Ewing und Mac Gregor durch den Einfluss der Polarisation unbrauchbar geworden war, so mussten sie doch das Maximum für denselben Salzgehalt finden, wie ich. Aber ihr absoluter Werth dieses Maximums musste zu klein werden, weil sich die Polarisation wie ein neuer Widerstand in die Rechnung eindrängt. Aus ihren Zahlen erfahren wir, dass der specifische Widerstand dieser Lösung, d. h. der Widerstand einer Flüssigkeitssäule von 1 cm. Länge und 1 □ cm. Querschnitt = 28 B. A. sein soll. Mit Zugrundelegung der von Herrn Dehms[24]) gemachten Vergleiche, nach welchen 1 B. A. = 1,0493 Q. E. ist, beträgt jener Widerstand 29,7 Q. E. also der einer Flüssigkeitssäule von 1 m. Länge und 1 □ mm. Querschnitt 297000, und die Leitungsfähigkeit einer solchen Säule 0,000003367. Ich berechne dagegen für dieselbe Lösung mit dem Salzgehalt 31,22 und der Temperatur 10° die Leitungsfähigkeit 0,000003607. In der That ist also diese Beobachtung in dem erwarteten Sinne unrichtig.

Wenn übrigens die Herren glauben, dass es „einen interessanten Gegenstand einer Untersuchung bilden würde, den Einfluss der Temperatur auf die Lage des Minimums aufzusuchen“, so brauchen sie nur meine Beobachtungstabellen in die Hand zu nehmen, und durch Interpolation die Leitungsfähigkeit für 10, 30, 40 u. s. w. Grade aufzusuchen, so wie ich es für 20° gethan habe. Das Maximum ergibt sich ja dann leicht.

Ich würde die Schwächen der vorliegenden Arbeit nicht in so eingehender Weise besprochen haben, wenn

---

24) Pogg. Ann. CXXXVI. p. 404. 1869. Vergl. auch F. Kohlrausch Pogg. Ann Ergänz. VI. p. 34. 1874.

sie nicht unter der Aegide des Herrn Tait erschienen wäre, dem die Herren Verfasser für die „Anleitung und den Rath während des ganzen Verlaufs der Arbeit" ihren Dank aussprechen. Wer einer gelehrten Gesellschaft eine Arbeit seiner Schüler vorlegen will, sollte doch dafür sorgen, dass dieselben nicht in die allergröbsten Wissens- und Verständnissirrthümer verfallen und sollte sich bewusst sein, dass er bis zu einem gewissen Grade die Verantwortung übernimmt für den Inhalt der Arbeit, die er vorlegt.

Herr Vogel trägt vor:

„Ueber den Stickstoffgehalt des Malzextraktes".

Vor längerer Zeit habe ich die Ehre gehabt, der mathematisch-physikalischen Classe eine ausführliche Arbeit über den Stickstoffgehalt des Bierextraktes vorzulegen[1]), wodurch die bis dahin allgemein herrschende Ansicht über diesen Gegenstand eine wesentliche Aenderung erfahren musste. In den früher angestellten Versuchen war nämlich der Stickstoffgehalt des Bieres ganz ausserordentlich niedrig, ja verschwindend gering gefunden worden[2]). Nach jenen Versuchen hatte man im weingeistigen Auszuge des Extraktes von 100 Liter bayerischem, untergährigem Lagerbier 1,65 grm. Stickstoff gefunden. Sieht man davon ab, dass ein gewisser Theil des gefundenen Stickstoffes von den Ammoniaksalzen des Bieres herrührt und vielleicht nicht sämmtliche stickstoffhaltigen Theile im Weingeiste gelöst waren, so entsprechen 1,65 grm. Stickstoff, 10,94 grm. Kleber oder 0,117 grm. Kleber in der bayerischen Maass und es enthalten 1467 Gewichtstheile Bier so viel Kleberbestandtheile, wie ein Gewichtstheil trockenen Schwarzbrotes, ist daher so gross als der von 7380 Pfund = 3809 bayerische Maass Bier, oder von ungefähr halb so viel, wenn das Brot frisch ist.

Die Resultate meiner Versuche zeigten eine sehr weite Abweichung von jenen Angaben. Während nach den

1) Chem. techn. Mittheilungen. 1860. S. 142.

2) Knapp's Technologie. Bd II. S. 355.

früheren Versuchen der Stickstoffgehalt eines Pfundes Brotes, — allerdings nach dem mit Alcohol ausgezogenen Klebergehalte berechnet, — in runden Zahlen dem Stickstoffgehalte von 750 Liter Bier gleichsteht, entspricht nach meinen Versuchen der Stickstoffgehalt eines Pfundes Brotes ungefähr dem Stickstoffgehalte von 5 Liter Bier. Hiebei ist selbstverständlich ganz unberücksichtigt geblieben, in wiefern dieser von mir gefundene Stickstoffgehalt von Ammoniaksalzen des Bieres herrühre oder überhaupt zum Nahrungswerth des Bieres im Verhältniss stehe. Die Zahlen drücken ausschliesslich die im Bierextrakte gefundenen Procente Stickstoff aus, ohne die physiologische Bedeutung der Form, in welcher sich der gefundene Stickstoff befindet, in Betracht zu nehmen. Was indess den Einfluss der im Biere enthaltenen Ammoniaksalze auf die Stickstoffmenge des Bierextraktes betrifft, so mag ein Versuch nicht unerwähnt bleiben, welcher über dieses Verhältniss, wie ich glaube, einige Aufklärung zu bieten im Stande sein dürfte. Eine grössere Menge getrockneten Bierextraktes wurde in einem bedeckten hessischen Tiegel so weit erhitzt, bis dass eine vollständige Verkohlung eingetreten. Nach dem Abkühlen der Masse war dieselbe mit grösseren Mengen heissen Wassers wiederholt ausgezogen worden. Bei näherer Untersuchung ergab sich die rückständige, abgewaschene Kohle als eine entschieden stickstoffhaltige. Man durfte doch wohl annehmen, dass während des Verkohlungsvorganges in einem nicht hermetisch verschlossenen Tiegel die im Biere allenfalls vorhandenen Ammoniaksalze grossentheils sich verflüchtigt hatten oder dass der Rest derselben in der porösen Kohle durch deren längeres Auswaschen mit kochendem Wasser nahezu vollständig entfernt waren. Jedenfalls scheint hiernach der Antheil der Ammoniaksalze an der Gesammtmenge des von mir im Bierextrakte gefundenen Stickstoffs nur von geringer Bedeutung zu sein.

Ueberhaupt aber ist der Gehalt des Bieres an Ammoniaksalzen ein überaus geringer, wie diess ein von mir früher angestellter Versuch auf das Deutlichste beweist[3]). Die Prüfung auf Ammoniaksalze geschah nach der bei dem Harne üblichen Methode. 300 CC. Bier wurden in ein flaches auf einer matt geschliffenen Glasplatte stehendes Gefäss gebracht, über welchem auf einem Glastriangel eine kleine Schaale mit 20 CC. titrirter Schwefelsäure stand. Nachdem ein geröthetes Lakmuspapier angebracht und das Bier zum Zwecke der Zersetzung der Ammoniaksalze mit Kali oder Kalkmilch versetzt worden war, wurde über das Ganze eine Glasglocke gebracht, mit Klebwachs hermetisch verschlossen und an einem warmen Orte 48 Stunden stehen gelassen. Das Resultat war dasselbe, gleichviel, ob man frisches oder abgerauchtes und mit Wasser wieder verdünntes Bier, ob man kaustisches Kali oder Kalkmilch anwandte: die Schwefelsäure bedurfte zur Sättigung genau ebensoviel Probenatron, als vorher. Nur bei der Behandlung mit Kalilauge zeigte das rothe Lakmuspapier eine schwache Bläuung, welche beim Erwärmen wieder verschwand. Mulder[4]) hat daher vollkommen recht, wenn er sagt: „Es ist allerdings wahr, dass Spuren von Ammoniaksalzen im Biere vorhanden sind, aber auch nur Spuren". Ich kann nicht umhin, zu bemerken, dass auch diese schwache hier beobachtete Reaktion — Blaufärbung des gerötheten Lakmuspapieres durch Behandeln des Bieres mit Kalilauge — eigentlich keinen entscheidenden Beweis für den ursprünglichen Gehalt des Bieres an Ammoniaksalzen zu liefern im Stande ist, wie ich diess bei einer andern Gelegenheit gezeigt habe[5]). 2 grm. Guano wurden in den eben be-

3) Neues Repertorium für Pharmacie. Bd. XI. S. 56.
4) Die Chemie des Bieres. S. 409.
5) Sitzungsberichte der kgl. Akadem. d. W. 20. März 1866.

schriebenen Apparate mit Magnesiamilch behandelt und gleichzeitig dieselbe Quantität in einem Nebenversuche mit Kalkmilch. Nach 4 Tagen war beim Oeffnen beider Apparate kein Ammoniakgeruch mehr wahrzunehmen, es konnte somit in beiden Fällen die Zersetzung der Ammoniaksalze als gänzlich vollendet angesehen werden. Der Vergleich der durch Kalkmilch mit der durch Magnesiamilch erhaltenen Zahlen ergab, dass durch Anwendung von Kalk mehr Ammoniak gefunden wurde, als durch Magnesia. Wenn nun schon durch Anwendung von kaustischem Kalk in dem erwähnten Versuche eine Steigerung in der Menge des gefundenen Ammoniakes veranlasst wird, — offenbar herrührend von einer gewissen Wirkung des kaustischen Kalkes auf die Proteinsubstanzen des Bieres, so muss solches doch noch in erhöhtem Maasstabe von der Anwendung des kaustischen Kali's gelten, weiss man ja doch, dass schon beim Waschen der Hände mit kalter Kalilauge Ammoniakgeruch wahrnehmbar wird. Ich glaube daher, dass die Kalilauge, wie ich sie in meinen Versuchen auf das Bier verwendet habe nicht ohne alle Einwirkung auf die Proteinverbindungen des Bieres geblieben sein dürfte und dass demnach der ursprüngliche Gehalt des Bieres an Ammoniaksalzen überhaupt ein etwas zweifelhafter, wenigstens noch nicht vollkommen bewiesener zu sein scheint.

Bei dem allgemeinen Interesse des Gegenstandes und wenn man berücksichtigt, dass durch die neue Versuchsreihe die bisherige Ansicht von der untergeordneten Rolle des Bieres als Nahrungsmittel wenigstens nicht mehr unantastbar erscheinen musste, konnte es nicht auffallen, dass meine Versuche mannichfachen Wiederholungen von verschiedenen Seiten unterzogen worden sind. Diess ist denn auch geschehen. Nach den Arbeiten Feichtingers[6]) (1864 u. 1870) schwankt der Stickstoffgehalt in den ver-

6) Wagner's Technologie. Bd. II. S. 115.

schiedenen Münchener Bieren pro 1 bayerische Maass zwischen 0,467 und 1,248 grm. Stickstoff. Wie man erkennt, haben durch diese Angaben meine Resultate im Allgemeinen erfreuliche Bestätigung gefunden. Derselbe lieferte ferner experimentell den Beweis, dass der Stickstoff des Bieres bis auf ein Minimum (aus Hefebestandtheilen und aus dem Hopfen) nur von den gelösten Eiweisskörpern aus dem Malze herrühre.

Im Anschlusse an meine frühere Arbeit über den Stickstoffgehalt des Bierextraktes beehre ich mich, der Classe einige Versuche über den Stickstoffgehalt des Malzextraktes vorzulegen.

Seit Jahren kommen Malzpräparate der verschiedensten Art als Heilmittel im Handel vor. Unter diesen ist besonders zu erwähnen das Münchener Malzextrakt nach J. v. Liebig. Es unterscheidet sich von anderen Präparaten dieser Art dadurch, dass es durch Abrauchen im luftleeren Raume dargestellt wird; diese Methode der Darstellung — meines Wissens von Liebig angegeben — ist offenbar eine vorzugsweise rationelle, denn da hiebei eine verhältnissmässig niedere Temperatur, bei welcher die Albuminate noch gelöst bleiben, zur Anwendung kömmt, so enthält dieses Liebig'sche Malzextrakt ausser dem Malzzucker die löslichen Eiweiss- und Kleberstoffe des Malzes in unverkürzter Menge.

Das Malzextrakt löst sich in kaltem Wasser zu einer klaren hellbraun gefärbten Flüssigkeit vollständig ohne Rückstand auf. Diese klare Lösung trübt sich beim Aufkochen und es setzt sich nach längerem Stehen ein Niederschlag auf dem Boden des Kochgefässes ab. Eine quantitative Bestimmung dieses Absatzes durch Abfiltriren und Trocknen desselben auf dem Filtrum gibt kein geeignetes Resultat, zunächst desshalb, da auch bei längerem Stehen die Flüssigkeit nicht immer vollkommen klar durch das Filtrum geht

und dann wegen der Schwierigkeit und Unsicherheit des Trocknens dieses Niederschlages; ausserdem müssten ziemlich bedeutende Mengen Malzextraktes zur Anwendung kommen, um ein einigermassen sicheres Resultat zu erlangen.

Um jedoch auf einfachere Weise einen in Zahlen ausgedrückten Anhaltspunkt für die Differenz der stickstoffhaltigen Bestandtheile — beziehungsweise der löslichen Albuminate — des in kaltem und kochendem Wasser gelösten Malzextraktes zu gewinnen, habe ich mich der vergleichenden Fällung mit Gerbsäure bedient, und zwar einer Gerbsäurelösung von bestimmten Gehalte. Am geeignetsten hat sich die wässrige Lösung, 1 grm. Gerbsäure in 200 CC. destillirten Wassers ergeben. Eine solche Verdünnung ist desshalb empfehlenswerth, einmal um grössere Differenzen in dem Verbrauche der zugesetzten CC. zu erhalten und dann um eine durch Gerbsäure mögliche Fällung der vorhandenen Mineralsalze zu vermeiden.

100 CC. der kalt bereiteten Malzextraktlösung bedurften nach zahlreichen nahe übereinstimmenden Versuchen im Mittel 16 CC. der Gerbsäurelösung.

In einem zweiten Versuche wurde die kaltbereitete Malzextraktlösung stark aufgekocht und filtrirt. 100 CC. der gekochten und hierauf filtrirten Malzextraktflüssigkeit bedurften zur Fällung durchschnittlich 11 CC. der oben erwähnten Gerbsäurelösung (1 : 200) somit 5 CC. weniger, als die ursprüngliche kalt bereitete Lösung des Malzextraktes.

Es ergibt sich hieraus zunächst, dass die Darstellung des Malzextraktes durch Abrauchen im luftleeren Raume insofern vortheilhaft erscheint, als hiedurch dem Präparate in der That nach bestimmtem Verhältnisse Proteinkörper in löslicher Form erhalten bleiben, welche beim Abrauchen unter Anwendung höherer Temperatur im geronnenen Zu-

stande abgeschieden werden. Dass in solcher Weise das im luftleeren Raume gewonnene Malzextrakt einen etwas höheren Nahrungswerth, als das gekochte Malzextrakt besitzen dürfte, ist naheliegend.

Als weitere Folgerung aus diesen Versuchen ergibt sich ferner, dass im Malzextrakte neben den Albuminaten noch andere Proteinsubstanzen, vielleicht dem Leime ähnliche Gruppen, vorhanden sind, welche nicht durch Kochen, wohl aber durch Gerbsäure fällbar sind; würde durch Kochen eine vollständige Ausscheidung der stickstoffhaltigen Substanzen stattfinden, so könnte natürlich in der gekochten und filtrirten Lösung des Malzextraktes kein Niederschlag durch Gerbsäurelösung mehr entstehen.

Es ist behauptet worden, dass die Gerbsäure mit Dextrin, mit Amylon u. s. w. unlösliche Verbindungen eingehe, d. h. Niederschläge bilde. Ich habe aber in Lösungen von Dextrin, Gummi, Amylonkleister niemals einen Niederschlag mit Gerbsäurelösung beobachten können; ebensowenig spricht die Löslichkeit der Fällung des Malzextraktes durch Gerbsäure in kochendem Wasser für eine Verbindung der Gerbsäure mit Stärke und Stärkegummi. Diese Löslichkeit beim Erwärmen bis zum Kochen ist insofern nicht charakteristisch für die Annahme einer Combination der Gerbsäure mit der Amylongruppe, als auch die Verbindung der Gerbsäure mit Pflanzenleim, ja sogar mit animalischem Leim bei der Temperatur des kochenden Wassers sich vollkommen löst und beim Erkalten wieder als Niederschlag auftritt. Diess ist auch der Grund, wesshalb bei der Vorschrift zur technischen Werthbestimmung gerbstoffhaltiger Materialien mittelst Titriren durch Leimlösung als Bedingung des Gelingens stets angegeben wird, dass die Lösungen kalt anzuwenden sind. Wenn die Gerbsäure im Stande wäre neben den Proteinsubstanzen auch Amylon und Stärkegummi aus dem Malze abzuscheiden, so müsste offenbar

das Kühlgeläger — von untergährigem Bier stellt sich dasselbe in weichen nicht klebenden Flocken dar — durch Jod blau oder violett gefärbt werden, diess ist aber wie man weiss nicht der Fall. Allerdings kommen im Handel Malzpräparate vor, welche mit Jodtinktur eine tiefdunkelblaue Farbe annehmen; indess muss unentschieden bleiben, ob in diesen Fällen nicht zum Zwecke der Verdickung ein absichtlicher Zusatz von Stärkmehlkleister, der übrigens keineswegs nachtheilig wäre, angenommen werden kann. Ausserdem ist aber die im Hopfen zugesetzte Gerbsäuremenge notorisch nicht einmal hinreichend zur Fällung des ganzen Proteingehaltes, auf welchen dieselbe doch wohl zunächst ihre Wirksamkeit ausüben dürfte, so dass also auch von dieser Seite eine Verbindung der Gerbsäure mit Amylon u. s. w. kaum annehmbar erscheint.

Das Malzextrakt zeigte einen Wassergehalt von 21 bis 22 proc. Die früher vorgenommene Untersuchung[7]) einer anderen Sorte von Malzextrakt hatte 17 bis 18 proc. Wassergehalt ergeben.

Die Stickstoffbestimmung, durch Verbrennen des in ursprünglicher Honigconsistenzform befindlichen Extraktes mit Natronkalk und Auffangen der ammoniakalischen Verbrennungsprodukte in titrirter Schwefelsäure ausgeführt, lieferte 0,848 proc. Stickstoff.

Zur Vervollständigung meiner Angaben über das Verhalten der Gerbsäurelösung (1 : 200) zum Malzextrakte will ich noch erwähnen, dsss eine jede Biersorte, die ich bis jetzt zu untersuchen Gelegenheit hatte, durch Gerbsäurelösung oder, was dasselbe ist, durch Hopfendekokt gefällt wird. Die Fällung ist je nach der zur Untersuchung angewendeten Biersorte eine stärkere oder schwächere. Ein Theil der Proteinstoffe des Malzes — vorzugsweise die

---

7) N. Repertor. f. Pharm. Bd. XVI. 1867.

Pflanzenalbuminate — wird schon während des Brauprozesses durch Kochen unter Zusatz von Hopfen gefällt — und diess ist ja die eine Seite der Bedeutung des Hopfens in der Bierfabrikation —, aber ein anderer Theil dieser Stoffe, der Pflanzenleimgruppe angehörend, bleibt ungefällt und im Biere gelöst.

Das Hopfendekokt, welches ich zu meinen Versuchen verwendet habe, war dargestellt durch wiederholtes Auskochen von Hopfen mit destillirtem Wasser und zwar im Verhältniss von 1 grm. Hopfen zu 50 CC. Dekoktes. Nach einer Vorprüfung der Hopfensorte auf Gerbsäuregehalt mittelst Leimlösung zeigte dieselbe einen Procentgehalt von 1,8 bis 2 Gerbsäure. Wurden nun z. B. zur vollständigen Fällung von 100 CC. einer Biersorte A von diesem Hopfendekokte 10 CC., zur vollständigen Fällung von 100 CC. einer Biersorte B dagegen nur 7 CC. des Hopfendekoktes verbraucht, so darf man wohl, da die gefundenen Differenzen von einer Verschiedenheit des Proteingehaltes herrühren, mit einigem Rechte annehmen, dass die eine Biersorte von vorneherein stärker gehopft sein müsse, als die andere. Nach Vergleichung einiger mir von Praktikern zugekommenen Angaben über den Hopfenzusatz beim Brauprocesse möchte ich glauben, dass im Allgemeinen durch Vermehrung des Hopfenzusatzes um ungefähr ein Dritttheil im Verhältniss zu der bisher üblichen Menge alle Proteinsubstanzen aus dem Malze gefällt sein müssten, — eine Angabe, die ich aber ausdrücklich zur Zeit nur als Vermuthung hinstelle; ein gültiger Entscheid könnte nur durch wiederholte Untersuchungen von verschiedenen Biersorten gewonnen werden, immer unter der Voraussetzung, dass der Hopfenzusatz während des Brauverfahrens ganz genau bekannt ist. Ich behalte mir vor, in der Folge den Gegenstand weiter zu bearbeiten. Ob indess eine Biersorte, bei welcher ein so bedeutender Zuschlag von Hopfen-

zusatz stattgefunden, noch trinkbar oder überhaupt nur verkäufliche Waare bleibe, vermag ich vorläufig nicht zu entscheiden.

Auf das Verhalten einer Gerbsäurelösung von bestimmtem Gehalte zum Biere liesse sich vielleicht eine einfache Titrirmethode gründen, um die Menge des in einer Biersorte enthaltenen Hopfens wenigstens einigermassen annähernd kennen zu lernen, — ein Verhältniss, über welches wir meines Wissens noch keine sicheren Anhaltspunkte besitzen. Immerhin dürfte bei einer vollständigen Bieruntersuchung die Angabe nicht ganz ohne Interesse sein, wie viel CC. einer Gerbsäurelösung bestimmten Gehaltes 100 CC. der betreffenden Biersorte zur vollständigen Fällung verbrauchen. Ebenso könnte die Methode möglicherweise dazu dienen, um Hopfensurrogate von Hopfen zu unterscheiden.

Pikrinsäure gibt mit Malzextraktlösung, sowie auch mit Bier, einen gelben körnigen Niederschlag, welcher sich absetzt und filtrirt werden kann. Weitere Versuche werden zeigen, ob nicht aus diesem Grunde eine Pikrinsäurelösung, ungefähr in dem Verhältniss von 1 grm. Pikrinsäure zu 120 CC. Lösung zu den angegebenen Bestimmungen der Gerbsäure vorzuziehen wäre. Pikrinsäurelösung unterliegt dem Verderben nicht, während Gerbsäurelösung nach Kurzem Flocken absetzt. Das Hopfendekokt in der bezeichneten Verdünnung hält sich nur kurze Zeit unverändert, nach wenigen Tagen schon, auch bei Aufbewahrung in verschlossenen Gefässen, beginnt Flockenbildung. Hierher gehört auch die Beobachtung, welche mir auffallend war, dass eine Auflösung von Malzextrakt, wobei also kein Hopfen im Spiele ist, sich längere Zeit unzersetzt erhält, während eine Lösung von Bierextrakt, welche selbstverständlich die betreffende Menge der Hopfenbestandtheile enthält, schon früher Schimmelbildung zeigte.

Eine noch nicht überwundene Schwierigkeit des Titrirverfahrens mit Gerbsäure liegt in der Bestimmung des Punktes, bis zu welchem der Zusatz zur vollständigen Fällung der Proteinsubstanzen stattzufinden hat. Am besten scheint es, zunächst durch einen Vorversuch die Menge des Gerbsäurezusatzes annähernd festzustellen und dann in einem zweiten Versuche die gefundene Menge, um einige CC. vermehrt, auf einmal zuzufügen. Wenn nun nach starkem Umschütteln eine filtrirte Probe einen Tropfen Leimlösung auf einer Glasplatte deutlich fällt, so ist man sicher, in einem dritten Versuche dem richtigen Verhältnisse ziemlich nahezukommen.

Herr Erlenmeyer spricht:

„Ueber die Darstellung der ungeformten Fermente“ (vorläufige Notiz).

Vor einiger Zeit habe ich der verehrlichen Classe die ersten Resultate einer in Gemeinschaft mit Herrn Dr. A. v. Planta unternommenen Arbeit über die Fermente in den Bienen, im Bienenbrot und im Pollen mitgetheilt [1]). In der Absicht diese Fermente zum Zwecke näherer Untersuchung und Vergleichung zu isoliren, wurde die von v. Wittich empfohlene Methode, nach welcher das Ferment durch Glycerin ausgezogen und durch Alkohol niedergeschlagen wird, anzuwenden versucht. Da diese Methode bei den in Rede stehenden Materialien nicht gleich die erwarteten Resultate lieferte, suchte ich dieselbe zunächst an einem leichter zugänglichen Material zu studiren resp. zu prüfen. Ich wählte dazu den Kälberlabmagen, weil man die Gegenwart des Labfermentes in irgend einer Flüssigkeit in der kürzesten Zeit nachzuweisen im Stande ist. Es wurden folgende Beobachtungen gemacht.

Wird käuflicher trockener Kälbermagen in kleine Stücke geschnitten, mit Glycerin unter öfterem Schütteln 36 Stunden in Berührung gelassen, so erhält man ein Filtrat, das Milch sehr rasch zum Coaguliren bringt. Wenn man nun die rückständigen Hautstückchen so lange mit Glycerin behandelt hat, bis der Auszug keine coagulirende Wirkung mehr ausübt, so bekommt man mit reinem Wasser

1) Wir haben mittlerweile auch im Honig die Gegenwart eines den Rohrzucker invertirenden Ferments nachgewiesen.

noch lange Zeit wirksame Extracte und wenn schliesslich nach sehr langem Auswaschen mit viel Wasser keine wirksamen Auszüge mehr erhalten werden, so bringen die vollkommen weiss gewordenen Hautstückchen selbst die Milch noch zum Coaguliren.

Es scheint mir zunächst daraus hervorzugehen, dass man weder mit Glycerin noch mit Wasser das Labferment vollständig der Magenhaut entziehen kann, dass es aber durch Wasser leichter und in grösserer Menge ausgezogen wird, als durch Glycerin. Behandelt man Labmagen zuerst mit absoluten Alkohol [2]) während 36 Stunden, und hierauf mit Glycerin wie früher, so zeigt die Glycerinflüssigkeit nicht die allergeringste Wirkung auf Milch. Wird aber die mit Alkohol in Berührung gewesene Haut mit Wasser behandelt, so erhält man ebenso wirksame Auszüge, als wenn man das Wasser direct auf den käuflichen Labmagen wirken lässt. Das Wasser ist hiernach ohne Frage ein vollkommeneres Extractionsmittel für das Labferment, als das Glycerin. Nun haben aber die wässerigen Auszüge den Nachtheil, dass sie sehr leicht in Fäulniss übergehen, während sich die Glycerinauszüge ohne zu faulen lange Zeit aufbewahren lassen. Gerade diese Eigenschaft des Glycerins, die Fäulniss organischer Substanzen zu verhindern oder doch erheblich zu verzögern hat v. Wittich bestimmt, dasselbe als Lösungsmittel für die Fermente anzuwenden. Wäre es nun möglich den wässerigen Auszug ohne Beeinträchtigung seiner Fermentwirkung zu conserviren, so würde jedenfalls die Behandlung mit Wasser der mit Glycerin vorzuziehen sein.

Ich kam auf den Gedanken statt des reinen Wassers

2) Lässt man den Alkohol über Schwefelsäure verdunsten und nimmt den Rückstand in Wasser auf, so erhält man eine Flüssigkeit, welche nicht im Geringsten coagulirend wirkt.

eine gesättigte wässerige Lösung von Salicylsäure anzuwenden, welche bekanntlich von Kolbe als ein vorzügliches gährungs- und fäulnisswidriges Mittel erkannt worden ist.

Es sprach jedoch gegen die Anwendbarkeit der Salicylsäure für den vorliegenden Zweck die Beobachtung von Kolbe, dass die Wirkung des Emulins, und des Myrosins, die doch auch zu den ungeformten Fermenten gerechnet werden müssen durch Salicylsäure zum mindesten sehr beeinträchtigt wird. Trotzdem machte ich den Versuch. Zwei gleiche Portionen zerschnittener Labmagen wurden, die eine mit Wasser, die andre mit einer gleich grossen Menge gesättigter Salicylsäurelösung übergossen und über Nacht stehen gelassen. Von beiden Lösungen wurden dann gleiche Quantitäten abfiltrirt und mit entsprechend gleichen Mengen von Milch unter den bekannten Bedingungen zusammengebracht. Es zeigte sich wiederholt, dass die beiden Auszüge in gleicher Zeit (6 Minuten) die Milch zum Gestehen brachten.

Als nun die beiden Ansätze im offenen Kolben nebeneinander längere Zeit stehen gelassen wurde, war der wässerige Ansatz schon nach 24 Stunden ganz trübe geworden und roch im höchsten Grade unangenehm, während der Salicylsäureansatz nach 8 Tagen noch vollkommen klar geblieben war und keinerlei Fäulnissgeruch zu erkennen gab.

Ich versuchte nun das Ferment aus dem letzteren Ansatz durch Alkohol zu fällen. Das klare Filtrat erzeugte beim Eintröpfeln in Alkohol einen weissen flockigen Niederschlag, der sich sehr bald absetzte. Die alkoholische Flüssigkeit wurde durch ein Filter getrennt und der Filterinhalt mit Wasser behandelt. Er löste sich fast vollständig zu einer sehr zähen Flüssigkeit, welche Milch in der kürzesten Zeit (2 Minuten) zum Gestehen brachte. Der grösste

Theil dieser Lösung wurde wieder in Alkohol gegossen, der erhaltene Niederschlag wie vorher behandelt und diese Procedur noch einmal wiederholt. Die Wirkung der wässerigen Lösung war immer dieselbe, während die erste alkoholische Flüssigkeit in welche die Salicylsäure übergegangen war beim freiwilligen Verdunsten einen vollkommen wirkungslosen Rückstand hinterliess.

Durch diese Erfahrungen ermuntert habe ich auch Bauchspeicheldrüse vom Ochsen in gleicher Art behandelt und ich beabsichtige die anderen Materialien thierischen wie pflanzlichen Ursprungs welche Fermente enthalten in derselben Weise in Untersuchung zu ziehen in der Hoffnung, jene räthselhaften Körper im reinen Zustand darstellen und näher studiren zu können.

Ich behalte mir vor, über die Resultate, welche ich bei dieser Untersuchung erhalten werde, ob dieselben positiv oder negativ ausfallen, weitere Mittheilungen zu machen.

Zum Schluss will ich nicht unerwähnt lassen, dass ich mit verdünnter Ameisensäure (1 Theil Säure von 1,205 spec. Gew. zu 1000 Theilen Wasser) ganz ähnliche Resultate erzielte, wie mit Salicylsäure. Ueberhaupt scheint die gährungs- und fäulnisswidrige Wirkung merkwürdigerweise noch mehreren anderen Körpern anzugehören, welche in Eisenoxydsalzlösungen eine dunklere Färbung hervorbringen. Bringt man in eine gährende Flüssigkeit in dem Verhältniss 1 : 1000 Ameisensäure, Mekonsäure oder Rhodanwasserstoff, so hört die Gährung auf. Ich bin damit beschäftigt die genannten Agentien in ihrer antiseptischen Wirkung mit einander zu vergleichen und bemerke nur noch, dass eine Gährmischung, welche in 1000 1 Theil Borsäure enthält mit der grössten Lebhaftigkeit gährt.

Nachschrift.

Ich war auf die Anwendung der Ameisensäure geführt worden, einmal weil sie zu der Blausäure in naher Beziehung steht und dann weil sie sich, wie ich früher nachgewiesen habe der schwefligen Säure in vieler Beziehung ähnlich verhält. Blausäure und schweflige Säure sind aber bekanntlich sehr wirksame Antiseptica.

Als die obige Notiz sich bereits unter der Presse befand, wurde ich auf eine Beobachtung von Jodin Compt. rend. 61. 1179 aufmerksam, nach welcher die Ameisensäure in einer Zuckerlösung die Pilzbildung verhindert. Von der gährungswidrigen Eigenschaft der Ameisensäure erwähnt Jodin übrigens nichts.

Sitzung vom 6. März 1875.

Mathematisch-physikalische Classe.

Herr W. Beetz sprach:

„Ueber die voltasche Polarisation des Aluminiums".

Herr Tait hat das Thomsonsche Quadrantelectrometer benützt, um einige Bestimmungen der voltaschen Polarisation an Platin-, Palladium-, Eisen- und Aluminiumplatten in verdünnter Schwefelsäure auszuführen[1]). Seine Angabe, dass die früheren Messungen der Polarisationsgrössen stets unter der, vielleicht noch nicht hinreichend bewiesenen Voraussetzung gemacht seien, dass die ganze electromotorische Kraft eines Stromkreises gleich der Summe der Kraft der zersetzenden Batterie und der der Electroden sei, ist zwar nicht ganz richtig, da die von mir[2]) nach der Compensationsmethode, sowie die von Gaugain[3]) nach der Oppositionsmethode ausgeführten Messungen von jeder solchen Annahme frei waren; jedenfalls aber ist es interessant, zu sehen, dass die mit dem Quadrantelectrometer erhaltenen

1) Philos. Mag. 4. Ser. XXXVIII. p. 243. 1869.

2) Pogg. Ann. LXXI. p. 108. 1850; XCV. p. 198. 1850; vergl. auch CXXXII. p 432. 1867.

3) Compt. rend. XLI. p. 1166. 1855; LXIV. p. 364. 1867.

Resultate, welche Herr **Tait** übrigens nur als vorläufig erhaltene Annäherungen bezeichnet, recht gut übereinstimmen mit denen, welche die früher angewandten Methoden geliefert haben.

Unter den mitgetheilten Zahlen sind diejenigen, welche die Polarisation des Aluminiums betreffen, höchst überraschend. Dieselbe betrug, wenn die electrolysirende Batterie aus 6 Groveschen Elementen bestand, 5,20 D, wenn mit D die electromotorische Kraft eines Daniellschen Elementes bezeichnet wird. Da das Polarisationsmaximum von Platinelectroden in verdünnter Schwefelsäure nur ungefähr 2,3 D beträgt[4]), so schienen mir Aluminiumelectroden weit günstiger, als diese zur Herstellung von Polarisationsbatterien, wie sie von **Poggendorff**[5]) und von **Jacobi**[6]) vorgeschlagen worden sind. Ich hielt es desshalb wohl der Mühe werth, das Verhalten des Aluminiums bei der voltaschen Polarisation näher zu untersuchen.

Wenn man die electromotorische Kraft einer Polarisation mit der eines gegebenen Elementes, z. B. des Daniellschen, vergleichen will, sei es mittelst des Galvanometers oder des Electrometers, so hat man vor allen Dingen dafür Sorge zu tragen, dass die Ablösung der Electroden von der electrolysirenden Batterie und die Verbindung derselben mit der messenden Kette und dem Messapparate möglichst gleichmässig und in möglichst kurzer Zeit geschieht. Herr **Tait** hat schon in seinen vorläufigen Versuchen sich bemüht, durch Anwendung einer Wippe diese Bedingung zu erfüllen und gibt an, dass in den sorgfältiger ausgeführten Apparaten, mit denen die Versuche durch Herrn **Dewar** fortgesetzt werden würden, den Bedingungen noch mehr

4) Wiedemann, Lehrb. d. Galvanismus. 2. Aufl. I. 691.
5) Pogg. Ann. LX. p. 568. 1843.
6) Pogg. Ann. CL. p. 590. 1873.

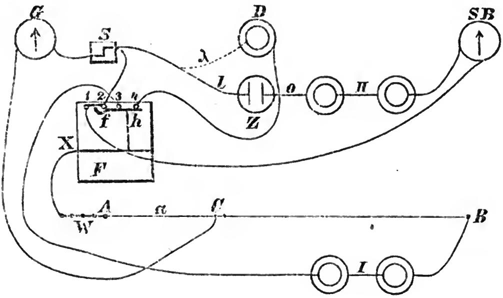
genügt werden solle. Für meine, nach der Compensationsmethode ausgeführten Messungen habe ich den angedeuteten Zweck sehr vollständig durch einen, von Herrn Edelmann construirten Fallschlüssel erreicht, dessen ich mich jetzt statt des früher beschriebenen Federschlüssels[7]) bediene, weil er zuverlässiger und billiger herzustellen ist. Die Aufgabe dieses Schlüssels ist[8]): 1) die Verbindung der Electroden mit der electrolysirenden Batterie auf kurze Zeit zu lösen, und 2) die Electroden als compensirtes Element einer compensirenden Batterie in der bei der Compensationsmethode nach du Bois-Reymonds Anordnung üblichen Weise entgegenzustellen. Der Fallschlüssel besteht aus einem schweren Messinghebel, welcher auf eine gewisse Höhe gehoben und durch einen Daumen festgestellt wird. Der electrolysirende Strom ist geschlossen. Sobald man den Hebel auslöst, fällt derselbe so gegen eine Feder, dass er sie zurückdrückt und dadurch den electrolysirenden Strom unterbricht. Im weiteren Fallen legt er sich an eine zweite Feder, schliesst durch diesen Contact die Leitung, welche den Compensatordraht und die compensirende Batterie enthält und streift endlich eine dritte Feder, wodurch er momentan, während die vorige Leitung noch geschlossen ist, auch diejenige Leitung schliesst, welche die zu compensirende Kette und das Galvanometer enthält. Der Fall des Hebels wird durch Federkraft beschleunigt, nimmt also nur einen sehr kleinen Bruchtheil einer Secunde in Anspruch. Sobald der Fallhebel wieder aufgehoben wird, schliessen die Federn den electrolysirenden Strom wieder, während compensirende und compensirte Batterie geöffnet bleiben.

---

7) Carls Repert. VIII. p. 317. 1872; Wiedemann, Lehrb. d. Galvan. 2. Aufl. III. p. 667.

8) Vergl. meine ursprüngliche Angabe darüber in Poggend. Ann. CXLII. p. 575. 1871.

Die electromotorische Kraft der Polarisation wurde immer mit der eines Daniellschen Elementes verglichen, welches selbst in einem zweiten Versuche als compensirtes Element angewandt wurde, weil, wie ich schon bei einer anderen Gelegenheit erwähnt habe[9]), die compensirende, stets länger geschlossene Batterie, durch Polarisation geschwächt ist. Die ganze Anordnung der Versuche, welche ich für die Messung von Polarisationen ebenso bequem, wie zuverlässig gefunden habe, geht aus der beigegebenen Zeichnung hervor.



Die mit I bezeichnete Batterie ist die compensirende, die mit II bezeichnete die electrolysirende. Die Electroden, zwischen denen die Zersetzung stattfindet, befinden sich in der Zelle Z. Der electrolysirende Strom wird an der Sinusbussole SB gemessen, G ist das Spiegelgalvanometer, welches die Compensation beobachten lässt. AB ist der Compensatordraht, welcher durch den Stöpselwiderstand W

9) Sitzungsber. d. Münch. Akad. 1873. p. 96.

verlängert werden kann [10]) und C die Stelle, an welcher der Schlitten den Compensatordraht berührt. S ist ein du Bois'scher Schlüssel und F der Fallschlüssel, dessen Axe X mit W verbunden ist. Die beiden Federn 1 und 2 des Fallschlüssels sind für gewöhnlich mit einander verbunden und schliessen daher den electrolysirenden Strom solange, bis der Fortsatz f des Fallhebels h diese Verbindung unterbricht. Der weitere Fall des Hebels stellt dann zuerst die Verbindung der Axe X mit der Feder 3 und dann momentan die mit 4 her. Ist durch Verschieben des Schlittens C die Compensation erreicht, so wird dieselbe Batterie I benützt, um das Daniellsche Maasselement (das, wie früher angegeben [11]), aus zwei gesonderten, durch einen Heber mit einander verbundenen Zellen besteht) ebenfalls zu compensiren. Zu dem Ende wird nun die Leitung 1 von der Zersetzungszelle abgelöst und in der Lage λ mit dem Elemente D verbunden und die Leitung O fortgenommen, während das andere Metall des Elementes D von vorn herein mit dem gleichnamigen der Zelle Z in Verbindung steht. Nachdem die Compensationslage wieder gefunden ist, gibt das Verhältniss der unter sonst gleichen Bedingungen gefundenen Längen von a unmittelbar die electromotorische Kraft der Zelle Z, gemessen durch die von D, an.

Die Polarisation der Aluminiumelectroden wurde sowohl für beide gemeinschaftlich, als für eine jede gesondert gemessen. Um das Letztere zu ermöglichen, war das Zersetzungsgefäss Z durch ein poröses Thongefäss in zwei Zellen getheilt; das Thongefäss enthielt die Aluminiumplatte in verdünnter Schwefelsäure (1 : 15) das umgebende Glasgefäss einen amalgamirten Zinkcylinder in concentrirter Zinksulphatlösung. Die Batterie II wurde bald in der

10) Poggend. Ann. CXLII. p. 575.
11) Poggend. Ann. CXLII. p. 583.

einen, bald in der anderen Richtung eingeschaltet, während die Zersetzungszelle immer so gestellt wurde, dass ihre negative Platte mit S verbunden wurde. Demnach war, wenn die Polarisation einer einzelnen Electrode gemessen werden sollte, von der durch das Compensationsverfahren ermittelten electromotorischen Kraft noch die Kraft Zn | $ZnSO_4 + H_2SO_4$ | Al (mit positivem oder negativem Vorzeichen) zu subtrahiren. Diese Kraft wurde im Mittel aus 6, an verschiedenen Tagen, mit verschiedenen, stets sorgfältig gereinigten Aluminiumplatten angestellten und fast genau gleiche Resultate gebenden Versuchen =

0,42 D

gefunden.

Die Sinusbussole konnte nur bei schwächeren Strömen in der Hauptleitung angewandt werden; bei stärkeren musste sie in eine Zweigleitung eingeschaltet werden. Für beide Aufstellungen wurden die Constanten der Bussole bestimmt, so dass im Folgenden die Stärke des electrolysirenden Stromes immer nach absolutem magnetischem Maasse angegeben ist. Der Uebersichtlichkeit wegen erinnere ich daran, dass ein nach diesem Maasse gemessener Strom von der Stärke 1 in einer Minute 1,044 Knallgas entwickelt.

Die folgenden Tabellen enthalten die Anzahl der Groveschen Elemente, welche zur Electrolyse angewendet wurden, die Stromstärke und die gefundenen Polarisationsgrössen. Dabei ist noch zu bemerken, dass, wenn die Polarisation des Aluminiums durch Wasserstoff allein bewirkt werden soll, sich zur electromotorischen Kraft des Groveschen Elementes die der Zinkaluminiumkette addirt, wenn Polarisation durch Sauerstoff allein bewirkt wird, diese Kraft von der des Groveschen Elementes zu subtrahiren ist.

I. Polarisation durch Wasserstoff.

No.	Zahl der Elemente	Stromstärke	Polarisation
1	0	0,12	0,18
2	1	0,90	0,28
3	2	2,65	0,42
4	3	7,06	0,43
5	5	14,81	0,47
6	6	16,98	0,47.

Im Versuche 1 war die Zinkaluminiumkette allein wirksam.

Die Polarisation des Aluminiums durch Wasserstoff zeigt nichts Auffallendes. Sie steigt mit wachsender Stromstärke schnell an und erreicht sehr bald ihren Maximalwerth, der ungefähr gleich der electromosorischen Kraft der Zinkaluminiumkette ist. Bei Anwendung dreier Grove-scher Elemente neutralisirten sich in der That beide Kräfte.

II. Polarisation durch Sauerstoff.

No.	Zahl der Elemente	Stromstärke	Polarisation
7	1	0,016	1,06
8	2	0,075	2,25
9	3	0,135	3,53
10	4	0,286	3,90
11	5	0,444	4,96
12	6	0,565	5,04

III. Polarisation durch Wasserstoff und Sauerstoff.

No.	Zahl der Elemente	Stromstärke	Polarisation
13	1	0,031	1,29
14	2	0,076	2,23
15	3	0,252	3,37
16	4	0,304	4,28
17	5	0,378	5,07
18	6	0,457	5,30

Die Grössen der Gesammtpolarisation der Aluminiumplatten stimmen hiernach sehr gut mit denjenigen überein, welche Herr Tait gefunden hat, wenigstens in dem Maasse, als man es bei den zu Gebote stehenden Vergleichsmitteln erwarten darf. Die blosse Angabe der Zahl der electrolysirenden Elemente lässt nur eine sehr oberflächliche Vorstellung von der Stromstärke gewinnen; immerhin ist es wahrscheinlich, dass die Umstände, unter denen jene Elemente arbeiteten, in unseren beiderseitigen Versuchen nicht gar zu verschieden waren. Ausserdem aber ist es ganz unmöglich, zuverlässige Zahlen für die Polarisation des Aluminiums zu geben, denn dieselbe ändert sich wie auch Herr Tait angegeben hat, sehr schnell während der Electrolyse. Daher kommt es denn auch, dass eine bestimmte Gesetzmässigkeit des Anwachsens der Polarisation mit der Stromstärke aus den von mir gefundenen Zahlen nicht hervortritt. Die Stärke des electrolysirenden Stromes wurde jedesmal gemessen unmittelbar nachdem die Polarisationsgrösse bestimmt worden war; aber während der Messung selbst war sie stets im Abnehmen begriffen. Wollte man daher durch Interpolation die Polarisation des Aluminius durch Wasserstoff, die durch Sauerstoff und endlich die durch beide Gase jedesmal für dieselbe Stromstärke aufsuchen, so würde sich die Relation $Al_O \mid Al + Al \mid Al_H = Al_O \mid Al_H$ sehr schlecht bestätigt finden. Mitunter würde die Polarisation durch Sauerstoff allein grösser erscheinen, als die durch beide Gase zusammen.

Herr Buff[12]) hat schon darauf aufmerksam gemacht, dass die hohe electromotorische Kraft, welche das Aluminium zeigt, wenn es als Anode in verdünnter Schwefelsäure gedient hat, nicht allein der Sauerstoffablagerung, sondern auch der Bildung einer festen, in hohem Grade electronegativen Schicht zuzuschreiben sei, welche zugleich die

12) Liebig Annalen d. Chem. u. Pharm. CII. p. 269. 1857.

Eigenschaft eines sehr schlechten Leiters besitzt. Diese letztere Eigenschaft äusserte sich auch in den oben mitgetheilten Versuchen. Während nach Tabelle I. der Strom von 6 Groveschen Elementen (zu deren electromotorischer Kraft sich noch die der Zinkaluminiumkette addirt, von der sich aber wieder die fast gleich grosse Polarisation durch Wasserstoff subtrahirt) ungefähr die Stärke 17 hatte, ist er nach Tabelle II und III bis auf 0,5 hinabgesunken, wenn eine Anode von Aluminium eingeschaltet ist. Das kann natürlich nicht allein die Folge der entgegenstehenden electromotorischen Kraft sein, denn wenn man die Kraft eines Groveschen Elementes = $^3/_5$ D setzt, so sind 6 Gr = 10 D. Zieht man hiervon in runder Zahl die Polarisation = 5 D ab, so bleibt immer noch die electromotorische Kraft 5 D übrig. In der That ist die in Rede stehende Schichte ein eminent schlechter Leiter. Selbst als ich als electrolysirende Säule 36 Bunsensche Elemente anwandte, und in den Strom hintereinander ein Voltameter mit Platinelectroden und ein ganz gleich construirtes mit Platinkathode und Aluminiumanode, beide mit gleichen Mengen derselben verdünnter Schwefelsäure gefüllt, einschaltete, erhielt ich nur eine Stromstärke 12,4, welche ich schon mit ungefähr 5 Gr. erreicht haben würde, wenn auch im zweiten Voltameter die Anode aus Platin statt aus Aluminium bestanden hätte. Der ungeheuere Leitungswiderstand dieser Oberflächenschicht machte sich auch sofort dadurch geltend, dass das Voltameter mit der Aluminiumanode sich sehr viel stärker erhitzte, als das mit der Platinanode. Als der Strom 25 Secunden lang beide durchflossen hatte, war die Temperatur der Flüssigkeit um die Platinanode von 20 bis 30° gestiegen, die Flüssigkeit an der Aluminiumanode war in heftiges Sieden gerathen.

Man darf demnach wohl sagen, dass die Stromstärken, welche die in den Tabellen II und III angegebenen Polari-

sationen hervorgebracht haben, von vorn herein viel grösser waren, als sie die Messung ergeben hat. Fast augenblicklich aber bildet sich der schlechtleitende und sehr negative Ueberzug, dessen Anwesenheit die Stromstärke so schnell hinabdrückt. Unter diesen Umständen kann von einer Anwendung der polarisirten Aluminiumelectroden zur Herstellung von Polarisationsbatterien natürlich gar keine Rede sein.

Herr Buff hält den schlechtleitenden Ueberzug für Silicium. Ich habe schon früher die Vermuthung ausgesprochen, dass er vielmehr eine Oxydschicht sei[13]; dazu wurde ich theils durch Analogie mit dem Verhalten des Magnesiums, theils durch Vergleich der electromotorischen Stellung dieser Schicht zu der des Siliciums veranlasst. Jetzt glaube ich meine Vermuthung noch durch bestimmtere Angaben unterstützen zu können: Die von Herrn Buff vermuthete Siliciumdecke muss nämlich dadurch entstehen, dass sich durch den electrolytischen Vorgang Aluminium auflöst und das als Verunreinigung im Aluminium enthaltene Silicium zurückbleibt. Die Aluminiumplatte muss also an Gewicht verlieren. Bei mehrfach unter verschiedenen Umständen wiederholten Versuchen fand ich bald Gewichtszunahme, bald Abnahme, aber niemals eine solche Abnahme, dass man nicht gleichzeitig eine Ablagerung irgend einer Substanz auf der Aluminiumfläche hätte annehmen müssen. Ich will das an ein paar extremen Beispielen nachweisen: 1) Eine 5,5182 gr. schwere Aluminiumplatte wurde, nachdem sie als Anode einer sechspaarigen Groveschen Säule zwei Stunden lang gedient hatte, mit Wasser sorgfältig abgespült, über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet und wieder gewägt. Sie hatte 0,0016 gr. verloren; die in der Flüssigkeit aufgelöst gefundene Thonerde, durch Ammoniak

13) Pogg. Ann. CXXVII. p 55. 1865.

niedergeschlagen, wog 0,0058 gr., das in ihr enthaltene Aluminium also 0,0031 gr. Soviel hätte die Platte verlieren müssen. Da sie nur 0,0016 gr. verloren hatte, so hatte sie in der That um 0,0015 gr. zugenommen. 2) Eine 1,9338 gr. schwere Platte, während 44 Minuten als Anode eines Stromes gleicher Quelle, aber geringerer Dichtigkeit, angewandt, gewann 0,0015 gr. Die in der Lösung enthaltene Thonerde wog 0,112 gr., das in derselben enthaltene Aluminium also 0,0071 gr. Die Aluminiumplatte hatte also in der That um 0,0086 gr. zugenommen.

Leider verhindert der grosce Leitungswiderstand der fraglichen Schichte alles Experimentiren mit grossen Stromstärken, aber soviel sieht man auch an den kleinen Zahlen, dass nicht einfach eine oberflächliche Auflösung von Aluminium an der Veränderung der Oberflächenbeschaffenheit Schuld sein kann. Wenn nun wirklich irgend eine feste Substanz sich auf dem Aluminium niederschlägt, so kann es wohl nur ein Oxyd sein; das ist um so wahrscheinlicher, als der an der Aluminiumanode entwickelte gasförmige Sauerstoff plus dem in der aufgelösten Thonerde enthaltenen weitaus nicht hinreicht, um das nach der Gasentwickelung in einem anderen, in denselben Strom geschalteten Voltameter zu erwartende Sauerstoffquantum zu liefern. Ob man es mit einem Oxyd des Aluminiums oder des Siliciums zu thun hat, war bisher nicht zu unterscheiden. Die gewöhnlich mit Interferenzfarben auftretende Schicht löst sich leicht in Aetzkali; aus der erhaltenen Auflösnng die gelöste Substanz wieder zu gewinnen, gelang bei der Geringfügigkeit der gegebenen Massen nicht. Wie durch das Auftreten eine Oxyddecke auf dem Aluminium das Verhalten desselben in der Electrolyse einerseits ein ganz analoges zu dem des Eisens sein würde, habe ich in meiner oben angezogenen Arbeit über Wasserstoffentwicklung an der Anode gezeigt.

Rechnet man den ganzen Gewichtsgewinn des Aluminiums wirklich als Sauerstoff und rechnet man zu diesem den gasförmig entwickelten und den in der Thonerde enthaltenen hinzu, so kommt immer noch eine viel zu kleine Sauerstoffsumme heraus. Ich bin mit weiteren Untersuchungen dieses scheinbaren Widerspruches gegen das electrolytische Gesetz beschäftigt und enthalte mich daher zunächst quantitativer Angaben.

Der Classensecretär bespricht eine Abhandlung:

„Die Aetzfiguren des Magnesiaglimmers und des Epidots“ von H. Baumhauer.

1) Vor einiger Zeit habe ich der königl. Akademie der Wissenschaften [1]) über die am Kaliglimmer durch Behandlung mit einem heissen Gemische von feingepulvertem Flussspath und Schwefelsäure erzeugten Aetzeindrücke Mittheilung gemacht. Ich wies nach, dass diese Eindrücke in nächster Beziehung zu den Symmetrieverhältnissen der Krystalle stehen, indem ich zeigte, dass die Aetzfiguren des Kaliglimmers nur durch den monoklinen Habitus desselben erklärt werden können. Dieselben sind nur nach rechts und links, nicht aber nach vorn und hinten symmetrisch gestaltet, was auf der Basis eines rein rhombischen Krystalles unmöglich wäre.

Es lag nahe, auch den Magnesiaglimmer, welcher als dem rhomboëdrischen Krystallsystem angehörig betrachtet wird, hinsichtlich seiner Aetzeindrücke zu untersuchen, was denn auch keine Schwierigkeiten bietet. Man hat zu dem Zwecke nur nöthig, die Glimmerblättchen mit heisser concentrirter Schwefelsäure ganz kurze Zeit zu behandeln und hierauf durch wiederholtes Auslaugen mit Wasser vollständig von hartnäckig anhaftender Säure zu befreien. Darauf können die Blättchen direct unter dem Mikroskop betrachtet werden. Ich fand dieselben bei einem Magnesiaglimmer von Sibirien mit zahlreichen kleinen, scharf ausgebildeten drei- und gleichseitigen Vertiefungen bedeckt.

1) S. Sitzungsberichte 1874. S. 245.

Dieselben entsprechen einem Rhomboëderscheiteleck, sind zuweilen durch eine kleine Fläche parallel der Basis abgestumpft und erscheinen auf den beiden Seiten des Objectes ihrer krystallographischen Natur entsprechend um 60° gegen einander verdreht. Wendet man als Aetzmittel ein heisses Gemisch von feingepulvertem Flussspath und Schwefelsäure an, so zeigen die demselben kurze Zeit ausgesetzten Glimmerblättchen ausser den erwähnten dreiseitigen auch sechsseitige Vertiefungen, welche in ihrer vollkommensten Ausbildung ein reguläres Sechseck darstellen. Dass sie aus den dreiseitigen Vertiefungen durch weitere Aetzung hervorgehen, erkennt man daran, dass zwischen den dreiseitigen und den regulär-sechsseitigen Eindrücken alle Uebergänge zu beobachten sind. Dabei entstehen aus je einer Seite der dreiseitigen zwei Seiten der sechsseitigen Vertiefungen, welche letzteren auch stets parallel der Basis abgestumpft erscheinen.

Stellt man auf den Blättchen die Schlagfigur dar, so findet man, dass die Radien derselben parallel gehen den Kanten des ursprünglichen vertieften dreiseitigen Ecks. In gleicher Richtung war die Platte begrenzt, von welcher ich die Blättchen abgespalten hatte (Fig. I). Da die Radien der Schlagfigur beim Magnesiaglimmer nach den Untersuchungen von Bauer den krystallographischen Nebenaxen parallel laufen, so sind die Flächen der dreiseitigen Vertiefungen auf ein ungewöhnliches Rhomboëder $^1/_2$. (a : $^1/_2$ a : a : mc) zurückzuführen. Wollte man die Flächen der Aetzeindrücke einem

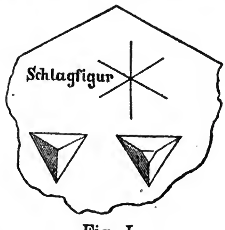


Fig. I.

Rhomboëder der gewöhnlichen Stellung $^1/_2$(a : a : ∞a : mc) zuschreiben, so müsste man annehmen, die Strahlen der Schlagfigur fielen nicht zusammen mit den krystallograph-

ischen Nebenaxen, sondern halbirten deren Winkel. Zuweilen scheinen die einzelnen Vertiefungen etwas in ihrer Lage von einander abzuweichen, doch ist diese Ausnahme von der Regel durch eine (leicht eintretende) Verschiebung kleinerer Theile der geätzten Lamelle gegen das ganze Blättchen zu erklären.

Die Aetzeindrücke des Magnesiaglimmers liefern eine deutliche Bestätigung der rhomboëdrischen Natur dieses Minerals.

Es schien mir nun von Interesse zu sein, möglichst viele Glimmer (sowohl Muskowite als auch Blotite) von verschiedenen Fundorten auf ihre Aetzfiguren zu prüfen. Auf meine Bitte hatte Herr Prof. Zirkel in Leipzig die grosse Freundlichkeit, mir zu diesem Zwecke eine Sammlung von Probestücken beider Glimmerarten zu übersenden, und zwar Kaliglimmer mit folgenden Fundorten bezeichnet: Sibirien (2 Stücke), Ilmengebirge, Ammerbach (Odenwald), Miask, Delaware, sowie zwei von unbekannten Fundorten; Magnesiaglimmer von Arendal und von Brevig (Norwegen). Alle diese Glimmer unterzog ich einer vergleichenden Untersuchung hinsichtlich ihrer Aetzeindrücke und fand, dass sich einerseits die Kaliglimmer sämmtlich im wesentlichen dem schon früher von mir untersuchten Muskowit von Canada gleich verhielten. Dasselbe gilt anderseits hinsichtlich des Magnesiaglimmers von Arendal und desjenigen von Sibirien, dessen Aetzfiguren ich oben beschrieb. Am Magnesiaglimmer von Brevig hingegen gelang es mir nicht, bestimmte Aetzeindrücke zu erhalten. Ich unterlasse nicht, hier noch auf einen Punkt aufmerksam zu machen, welcher in naher Beziehung zu den am Biotit gemachten Beobachtungen steht.

Bekanntlich wollte P. v. Jeremejew in dem Xanthophyllit aus den Schichimski'schen Bergen mikroskopische

Diamanten entdeckt haben [2]). Dieselben seien in den Blättchen des Xanthophyllits ungleichmässig vertheilt. Die Form derselben ist die eines Hexakistetraëders (wahrscheinlich $\frac{3O^{3/2}}{2}$). Die stumpfen ditrigonalen Winkel einiger Krystalle werden durch die Flächen eines regelmässigen Tetraëders abgestumpft. Obgleich in den Xonthophyllitblättchen die vermeintlichen Einschlüsse in horizontaler Richtung ungleichmässig gruppirt sind, so gehen doch immer ihre trigonalen Axen untereinander parallel und liegen senkrecht zur Richtung des Hauptblätterdurchganges des Xanthophyllits. P. v. Jeremejew hat indess die Diamanten nicht isolirt. Ebenso wenig gelang dies A. Knop, welcher die angeblichen Diamanten als Hohlränme erklärt, welche sich durch Einreiben mit staubfeinem Kupferoxyd ausfüllen lassen. Die Formen der Gebilde lassen sich auch deuten als Projektionen von Parallelschnitten von Rhomboëdern und Skalenoëdern oder von Combinationen beider auf die Basis der Krystalle. Bemerkenswerth ist die Beobachtung von Knop, dass in Xanthophyllitblättchen, in denen er selbst bei stärkster Vergrösserung keine Hohlräume gewahren konnte, dieselben durch Einwirkung von Schwefelsäure bald in grosser Zahl und schwarmweise hervorgebracht werden und dabei dieselbe Schärfe und Eleganz gewinnen. A. Knop glaubt daher, dass die diamantähnlichen Hohlräume ihre Entstehung der corrodirenden Wirkung von Säuren, sei es in der Natur selbst, oder künstlich im Laboratorium zu danken haben. F. Zirkel bemerkt hierzu, eine fernere Bestätigung der Hohlraumsnatur dieser Gebilde liege darin, dass nur die völlig von der Xanthophyllitmasse umschlossenen dunkel umrandet sind, die die Oberfläche der

2) S. F. Zirkel, Microscopische Beschaffenheit der Mineralien und Gesteine, 1873, S. 190.

Präparate berührenden (und desshalb mit Canadabalsam) ausgegossenen) ganz zart und fein contourirt erscheinen. „Wäre es nicht möglich", sagt Zirkel, „dass die Hohlräume ursprünglich und zwar sogenannte negative Krystalle von Xanthophyllit seien? Die künstlich erzeugten wären dann Aetzfiguren". — Diese Aetzfiguren deuten nun entschieden auf eine rhomboëdrische Krystallform und lassen insofern eine nähere Beziehung zwischen dem Xanthophyllit und dem Magnesiaglimmer erkennen.

2) Ausser den Glimmern habe ich in jüngster Zeit auch den Epidot auf seine Aetzfiguren geprüft. Derselbe schien mir wegen der gewendet zwei- und eingliedrigen Natur seiner Krystalle von besonderem Interesse zu sein und ich habe denn auch gefunden, dass die Beschaffenheit seiner Aetzeindrücke, welche, wie beim Kaliglimmer, durch kurze Behandlung mit einem heissen Gemische von Flussspathpulver und Schwefelsäure hervorgerufen wurden, in innigstem Zusammenhange mit jener krystallographischen Eigenthümlichkeit steht. Ich benutzte zu meinen Versuchen schöne mit glänzenden Flächen versehene Krystalle des Pistazits von Sulzbach (Knappenwand) und zwar richtete ich mein Hauptaugenmerk auf die Flächen $n = a : b : \infty c$ ($n/n = 109^0\ 20'$), $M = {}^1/_3 a' : \infty b : c$, $r = a : \infty b : \infty c$ ($M/r = 116^0\ 12'$) und $T = {}^1/_5 a : \infty b : c$ ($r/T = 129^0\ 22'$)[3]. Die Säulenflächen n sind nach dem Aetzen mit kleinen dreiseitigen Vertiefungen bedeckt. Dieselben stellen in ihrer äusseren Begrenzung ein gleichschenkliges Dreieck dar, dessen Winkel an der Spitze etwa 115^0 messen mag. Die Basis scheint genau senkrecht zu stehen gegen die Kante n/n oder n/r. Die Spitze der Dreiecke ist auf der vordern Seite der Krystalle nach oben, auf der hinteren nach unten gerichtet. Daraus

3) S. Quenstedt, Mineralogie, 1863, S. 281.

folgt, dass eine der Flächen der Vertiefungen, nämlich diejenige, deren Durchschnitt mit n senkrecht auf der Kante n/n steht, den Ausdruck a : b : xc erhalten muss, worin x unbekannt ist. Die oben angeführten Flächenausdrücke führen nämlich auf Axen, bei denen der Winkel a/c kaum um eine halbe Minute vom Rechten abweicht. Für diese Axen ist aber meines Wissens eine Fläche von dem Ausdrucke a : b : x.c, worin dann x einen bestimmten Werth hat, als Krystallfläche am Epidot noch nicht beobachtet worden. Dies kann indess nicht befremden, da ja auch die beim Verbrennen des Diamants an demselben auftretenden Aetzeindrücke durch Flächen gebildet werden, welche als Krystallflächen an demselben noch nicht beobachtet wurden.

Die beiden anderen Flächen der Vertiefungen auf n des Epidots sind ebenfalls auf Hemipyramiden, jedoch auf hintere, zurückzuführen. (S. Fig. II, wo n, M, r und T

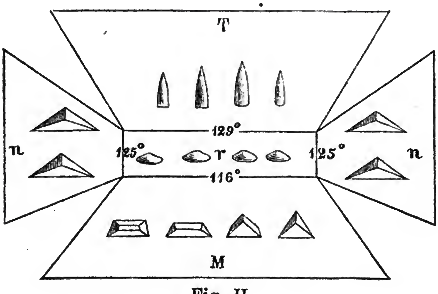


Fig. II.

in einer Ebene gezeichnet sind.) Die Vertiefungen auf $M = {}^1/_8 a' : \infty b : c$ sind drei- bis vierseitig, im letzteren Falle hat ihr Durchschnitt mit M die Form eines geraden Trapezes. Sie wenden ihre Spitze resp. ihre kleinere Grund-

linie dem stumpfen Winkel von 116° zu, welchen M mit der benachbarten r = a : ∞ b : ∞ c bildet. Da diese Vertiefungen, welche in Fig. II in ihrer ziemlich mannigfaltigen Ausbildung wiedergegeben sind, bei horizontale Axe b nur rechts und links, nicht aber von vorn und hinten symmetrisch erscheinen, so entsprechen sie genau dem gewendet zwei- und eingliedrigen Krystallsysteme des Epidots. Dasselbe gilt auch für die Aetzfiguren auf den Flächen r und T. Diejenigen auf r stellen sehr stumpfe an den Ecken stark abgerundete gleichschenklige Dreiecke dar. Dieselben kehren ihre Spitze der stumpfen Kante r/T = 129° zu, haben also eine analoge Lage wie die Vertiefungen auf M. Ebenso d. h. mit der Basis gegen die stumpfe Kante r/T gerichtet liegen die langgedehnten in eine scharfe Spitze auslaufenden Eindrücke der Fläche T. Die die Spitze bildenden Seiten sind auch hier stark abgerundet. Ueberhaupt bleiben die Aetzfiguren auf den Flächen r und T hinsichtlich der scharfen Ausprägung ihrer Form weit hinter denjenigen zurück, welche man auf den Flächen M und namentlich auf n beobachtet. —

Augenblicklich bin ich mit den Aetzeindrücken des Apatits beschäftigt. Dieselben stimmen in interessantester Weise mit dem pyramidalhemiëdrischen Character des genannten Minerals überein. Sobald die betreffende Untersuchung abgeschlossen sein wird, werde ich mir erlauben, der königl. Akademie die Resultate derselben mitzutheilen.

Herr Erlenmeyer trägt vor:

„1) Ueber die Amidosäuren und Hydroxysäuren der Fettreihe“.

Es ist schon seit lange bekannt, dass das Leucin in verschiedenen Organen des Menschen- und Thierkörpers fertig gebildet vorkommt und dass es als constantes Zersetzungsproduct der Eiweisskörper und Leimsubstanzen unter dem Einfluss von Säuren, oder Alkalien oder gewissen Fermenten gebildet wird. Allein man weiss bis jetzt nicht, ob alle diese als Leucin bezeichneten Producte verschiedenen Ursprungs, welchen ohne Zweifel dieselbe procentische Zusammensetzung zukommt, untereinander chemisch identisch oder nur isomer sind. Diese Frage zu entscheiden ist aber für die Physiologie wie für die Chemie gleich wichtig um nicht zu sagen nothwendig. Ich habe desshalb die Versuche, welche ich im Jahre 1859 in Gemeinschaft mit A. Schöffer begonnen hatte wieder aufgenommen und hoffe an der Hand der seit jener Zeit wesentlich vervollkommneten experimentellen wie theoretischen Untersuchungsmethoden einen weiteren Beitrag zur Chemie der Amidosäuren (Glycine) im Allgemeinen und der Leucine im Besonderen liefern zu können.

Es schien mir rathsam, die Methoden der künstlichen Darstellung der Glycine zu Hülfe zu nehmen, um Vergleichsobjecte von bekannter Constitution zu gewinnen. Bis jetzt sind hauptsächlich zwei Wege zur Erzeugung von Glycinen eingeschlagen worden.

Der eine von Cahours angegebene besteht darin, dass man die Monohalogensubstitutionsproducte der fetten

Säuren mit Ammoniak behandelt, der andere darin, dass man die Aldehydammoniake (Amidoalkohole) mit Bläusäure und Salzsäure erhitzt. Den letzteren Weg hat zuerst A. Strecker betreten, als er aus Aethylaldehydammoniak mit Blausäure und Salzsäure das Alanin darstellte. Später hat Limpricht, dann Kohler und zuletzt Hüfner[1]) aus Amylaldehydammoniak Leucin dargestellt.

Strecker und die verschiedenen Chemiker, welche nach seinem Vorgang gearbeitet haben sind nicht gleicher Ansicht über die chemischen Processe, welche der Bildung der Glycine vorausgehen, desshalb wird auch die Methode selbst in verschiedener Weise ausgeführt und die Ausbeute, welche sie liefert, ist sehr wechselnd und meistens wenig befriedigend.

Als ich im Jahre 1859 in Gemeinschaft mit A. Schöffer die Amidocaprylsäure durch Wechselwirkung von Oenantholammoniak Blausäure und Salzsäure darstellte, war uns eine genauere Untersuchnng des neuen Glycins wegen der geringen Ausbeute, welche wir nach Strecker's Verfahren erhielten, nicht möglich. Es schien mir desshalb vor Allem nothwendig die Methode selbst und die ihr zu Grunde iegenden chemischen Processe einem genaueren Studium zu unterwerfen. Das Oenanthol, der Aldehyd des normalen Heptylalkohols schien mir gerade zu diesem Zwecke sehr geeignet, weil es sich verhältnissmässig leicht (durch trockene Destillation des Ricinusöls) in grösserer Menge gewinnen lässt. Ich erlaube mir nun, die bis jetzt gewonnenen Resultate der in Gemeinschaft mit Dr. Otto Sigel ausge-

---

2) Hüfner hat auch nach der Methode von Cahours aus Biomcapronsäure und Ammoniak Leucin erzeugt und die beiden künstlichen Producte mit natürlichem für identisch erachtet. Nach dem Verhalten der entsprechenden Leucinsäuren, das ich in einer späteren Mittheilung genauer angeben werde, können die Leucine, welche Hüfner unter den Händen hatte nicht wohl identisch sein.

führten Versuche über die Bildungsweise der Amidocaprylsäure aus Oenantholammoniak im Folgenden kurz mitzutheilen.

Darstellung des Oenantholammoniaks.

Bussy hat gezeigt, dass Oenanthol gasförmiges Ammoniak aufnimmt und eine anfangs dickliche, später wieder dünnflüssig werdende Masse bildet. Thilley hat diese Beobachtung bestätigt, aber keiner der genannten Chemiker hat das Oenantholammoniak näher untersucht. Wir erhielten das Oenantholammoniak durch Zusammenbringen von starkem wässerigem Ammoniak mit reinem aus der schwefligsauren Natronverbindung abgeschiedenen Oenanthol. Auch mit dem wässerigen Ammoniak bildet sich unter starker Wärmeentwicklung eine anfangs trübe dickliche, später wieder klare dünnere Flüssigkeit, welcher nach der Analyse die durch die Formel

$$C_7H_{14}NH_2OH$$

ausdrückbare Zusammensetzung zukommt.

Wirkung der Blausäure auf Oenantholammoniak.

Wir liessen die beiden genannten Körper unter verschiedenen Bedingungen auf einander einwirken und fanden schliesslich, dass man am zweckmässigsten 20%ige wässerige Blausäure in dem Verhältniss von 1 Mol. Gew. $C_7H_{14}NH_2OH$ und $1\frac{1}{2}$ Mol. Gew. CyH zusammenschüttelt — wobei sich die Flüssigkeit erheblich erwärmt — und dann nach dem Abkühlen, die wässerige von der öligen Schicht in einer Scheidebürette trennt. Die wässrige Schicht enthält Blausäure und Cyanammonium. Die ölige besteht im Wesentlichen aus zwei Verbindungen: aus Amidocaprylonitril und Imidocaprylonitril, so dass die Processe der Einwirkung von Blausäure auf Oenantholammoniak durch folgende Gleichungen ausgedrückt werden können:

$$\text{I. } C_7\,H_{14}\,NH_2\,OH + CNH = C_7\,H_{14}\,NH_2\,CN + H_2O$$

$$\text{II. } (C_7\,H_{14}NH_2CN)2 + CNH = \begin{array}{l} C_7\,H_{14}\quad CN \\ \qquad\quad NH \\ C_7\,H_{14}\quad CN \end{array} + \begin{array}{c} CN \\ | \\ NH_4 \end{array}$$

Wenn man die ölige Schicht, das Gemenge der beiden Nitrile mit 5 procentiger Salzsäure schüttelt, so lässt sich das Amidocaprylonitril vollständig ausziehen, während das Imidonitril zurückbleibt. Aus der salzsauren Lösung lässt sich das Amidonitril mit Ammoniak als ölige Flüssigkeit abscheiden, die sich beim Aufbewahren in Ammoniak und Imidonitril zersetzt.

Verhalten des Amidocaprylonitrils zu Salzsäure.

Leitet man in die ätherische Lösung des Amidonitrils Chlorwasserstoffgas, so findet alsbald eine starke Ausscheidung von atlasglänzenden sechsseitigen Blättchen statt, deren Analyse die Zusammensetzung $C_7\,H_{14}\,NH_3\,Cl\,CN$, des salzsauren Amidocaprylonitrils ergab. Die wässerige Lösung des Salzes gibt mit Platinchlorid eine in gelben Blättchen krystallisirende, in Wasser sehr schwer, in Alkohol und Aetheralkohol leicht, in absolutem Aether unlösliche Doppelverbindung von der Zusammensetzung

$$(C_7\,H_{14}\,NH_3\,Cl\,CN)_2\,Pt\,Cl_4.$$

Wenn in die wässrige Lösung des salzsauren Amidonitrils Salzsäuregas unter Abkühlung eingeleitet wird, so scheidet sich das unveränderte Salz krystallinisch wieder aus, weil es in Salzsäure weit weniger löslich ist, als in Wasser. Wird aber während des Einleitens des Salzsäuregases nicht abgekühlt, so erhitzt sich die Flüssigkeit auf 70 bis 80°. Ist diese Temperatur erreicht, so findet die Ausscheidung einer neuen Verbindung statt, deren Analyse die Zusammensetzung $C_7\,H_{14}\,NH_3\,Cl\,CONH_2$ von salzsaurem Amidocaprylamid ergab. Sowohl das salzsaure Amidonitril, als auch dieses letztere Salz gehen beim Erhitzen mit

Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr glatt in salzsaure Amidocaprylsäure über, wie es folgende Gleichungen versinnlichen:

$$\text{I. } C_7\,H_{14}\,NH_3\,Cl\,CN + (H_2\,O)_2 + ClH = NH_4\,Cl + C_7\,H_{14}\,NH_3\,Cl\,COOH.$$

$$\text{II. } C_7\,H_{14}\,NH_3\,Cl\,CONH_2 + H_2O + HCl = NH_4\,Cl + C_7\,H_{14}\,NH_3\,Cl\,COOH.$$

Amidocaprylamid.

Das salzsaure Amidocaprylamid in Wasser gelöst liefert mit Platinchlorid ein in Wasser schwer in Alkohol leichter lösliches Platinsalz. Wenn man jedoch der Lösung Salzsäure hinzufügt, so wird das reine salzsaure Amidoamid wieder abgeschieden.

Versetzt man die kalt gesättigte Lösung der chlorwasserstoffsauren Amidoamids mit Ammoniak und schüttelt mit Aether aus, so bleibt nach dem Verdunsten des Aethers eine stark alkalische Flüssigkeit, die nach und nach fest wird. An der Luft zieht dieselbe Kohlensäure an. Leitet man in die wässerige Lösung dieser Base Kohlensäure ein, so scheidet sich eine krystallinische Masse aus, welcher nach mehrfach ausgeführten Analysen und Kohlensäurebestimmungen die Zusammensetzung $(C_8\,H_{18}\,N_2\,O)_2\,CO_2$ zukommt, welche dem kohlensauren Salz minus 1 Mol. Wasser entspricht. Wahrscheinlich liegt hier ein amidoameisensaures Salz vor.

$C_6\,H_{13}$ $C_6\,H_{13}$
| |
$CH\,NH\,COOH_3\,NCH$
| |
$CO\,NH_2$ $CO\,NH_2$

Dasselbe Salz scheidet sich nach längerem Stehen aus einem Gemisch kaltgesättigter Lösungen von je 1 Mol. Gew. kohlen-

saurem Natron und salzsaurem Amidocaprylamid in Krystall-Blättchen aus. Durch Salzsäure wird es unter Entwicklung von 1 Mol. Gew. Kohlensäure schon in der Kälte zersetzt und liefert wieder das oben beschriebene salzsaure Salz.

Mit Kalilauge auf dem Wasserbad erhitzt zersetzt es sich glatt nach folgender Gleichung:

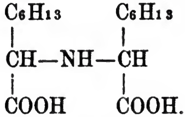
$$(C_8H_{18}N_2O)_2CO_2 + (KOH)2 + H_2O = \left(\begin{array}{l} C_7H_{14}NH_3 \\ | \\ COO \end{array}\right)2$$

$$+ (NH_3)2 + K_2CO_3$$

Verhalten des Imidocaprylonitrils zu Salzsäure.

Wenn man das, nach dem Ausziehen des Reactionsproducts von Blausäure und Oenantholammoniak mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure, zurückbleibende Oel in Alkohol auflöst und die Lösung mit rauchender Salzsäure versetzt, so scheidet sich ein dicker Krystallbrei ab. Nach dem Umkrystallisiren der neuen Verbindung aus Alkohol, dem etwas concentrirte Salzsäure zugesetzt ist, lieferte sie bei der Analyse Zahlen, die der Formel $C_{16}H_{30}N_3Cl$ entsprechen. Die Verbindung ist hiernach das salzsaure Salz des Imidocaprylonitrils. Durch Wasser wird dieses Salz sofort zersetzt in freie Salzsäure und Imidocaprylonitril, das sich ölig abscheidet und bei der Abkühlung unter 6^{0} zu einer weichen Krystallmasse erstarrt.

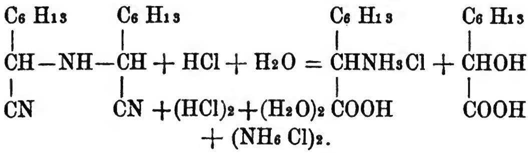
Beim Erhitzen mit überschüssiger Salzsäure, zersetzt sich ein grosser Theil des Imidonitrils in Amidocaprylsäure, Blausäure resp. Ameisensäure und polymerisirtes Oenanthol. Ein kleinerer Theil wird in die Imidocaprylsäure übergeführt, welcher der Analyse zufolge die nachstehende Formel zukommt:



Sie entspricht der Diglycolamidsäure von Heintz.

Es ist uns auch gelungen das Anhydramid des Imidocaprylamids, das jedenfalls der Imidosäure vorausgeht, darzustellen.

Aus dem Vorstehenden ergibt sich, dass beim Zusammentreffen von Heptylaldehydammoniak und Blausäure nicht allein das Amidocaprylonitril sondern auch das Imidocaprylonitril entsteht, dass aber aus beiden Verbindungen beim Erhitzen mit Salzsäure Amidocaprylsäure gebildet wird. Das Imidonitril liefert neben dieser aber noch Oenanthol und Blausäure, die sich wie oben angegeben, weiter verändern. Wir hatten erwartet, die Zersetzung würde nach folgender Gleichung verlaufen:



Aber es ist uns bis jetzt nicht möglich gewesen, Hydroxycaprylsäure unter den Zersetzungsprodukten aufzufinden.

Es werden eben in meinem Laboratorium mit anderen Aldehyden, auch mit dem Aethylaldehyd Versuche angestellt, um zu sehen, ob sich dieselben, sowohl als solche, wie als Ammoniakverbindungen, ähnlich verhalten, wie wir es für das Oenanthol und Oenantholammoniak nachgewiesen haben. Es soll auch versucht werden, ob sich nicht das Hexamethylenamin in Glycocoll, sowie Hydrobenzamid und

seine Analogen in die entsprechenden Amidosäuren verwandeln lassen.

Da wir bemerkt haben, dass beim allmäligen Zusatze von Blausäure zu Oenantholammoniak gleich von vornherein Cyanammonium auftritt, so wäre es denkbar, dass schon die Amidoalkohole unter Verlust von Ammoniak in Imidoalkohole übergehen und es liesse sich daraus vielleicht die merkwürdige Erscheinung erklären, dass Aldehydammoniak mit verdünnter Schwefelsäure keine Spur von Aldehyd liefert, wenn man nicht die Temperatur sehr niedrig (unter 45^0) erhält.

Hydroxyaethencarbonsäure.

Wie ich früher in Gemeinschaft mit Darmstädter nachgewiesen habe, lässt sich saures schwefligsaures Natron direct mit Aethenoxyd zu isäthionsaurem Natron verbinden und nach den Versuchen von Geromont, über welche ich kürzlich berichtete, ist die aus Trimethylenglycol zu gewinnende Hydroxysäure identisch mit der zuerst von Moldenhauer aus β Jodpropionsäure dargestellten Milchsäure. Ich hielt es demnach für unzweifelhaft, dass sich durch Vereinigung von Aethenoxyd mit Blausäure ein Nitril darstellen lassen müsse, das beim Behandeln mit Salzsäure in Hydroxyaethencarbonsäure, d. h. Aethylenmilchsäure verwandelt werden könne, und dass diese mit der Milchsäure von Moldenhauer resp. der Hydracrylsäure von Wislicenus identisch wäre. Der Versuch hat ergeben, dass dem wirklich so ist, und es soll demnächst weiter darüber berichtet werden. Es ergibt sich hieraus auch unzweideutig, dass meine früher ausgesprochene Vermuthung, die β Jodpropionsäure Beilsteins enthalte das Jod am mittleren Kohlenstoffatom, irrig gewesen ist.

Ob sich auch Propenoxyd und seine Homologen mit Blausäure verbinden und ob aus dem entstehenden Nitril die Hydroxysäure

$$\begin{array}{lcl} C_nH_{2n}+1 & & C_nH_{2n}+1 \\ | & & | \\ CHOH & & CH\,COOH \\ | & \text{oder} & | \\ CH_2 & & CH_2\,OH \\ | & & \\ COOH & & \end{array}$$

hervorgeht, wird der Versuch lehren.

„2) **Ueber die relative Constitution des Nelkenöls (Eugenols)**“.

Seitdem Liebig die Elementarzusammensetzung des sauerstoffhaltigen Bestandtheils des Nelkenöls, der sog. Nelkensäure oder Eugensäure auf Grund der von Ettling ausgeführten Analysen festgestellt hat, ist diese Verbindung von verschiedenen Chemikern in Untersuchung gezogen worden, um ihre Natur zu erforschen und ihr eine Stelle im System anzuweisen. Die von Liebig für die Eugensäure angenommene empirische Formel $C_{10}H_{12}O_2$, welche von allen späteren Untersuchern als richtig erkannt wurde, weist 2 Atome Sauerstoff in der Eugensäure nach und man konnte desshalb vermuthen, dass sie das Radical COOH der Carbonsäuren enthalte. Aus den Untersuchungen von Cahours geht jedoch hervor, dass die Eugensäure nur in dem Sinn den Namen einer Säure verdient, wie z. B. die Carbolsäure oder Phenylsäure. Auch die Versuche von Scheuch, nach welchen sich die Eugensäure gegen Kohlensäureanhydrid und Natrium dem Phenol ganz analog verhält, indem sie eine wirkliche Carbonsäure von der Zusammensetzung $C_{11}H_{12}O_4$ die Eugetinsäure liefert, sprechen

dafür, dass ein Sauerstoffatom in der Form von Hydroxyl in der Eugensäure enthalten ist und dass sie zu den Phenolen gezählt werden muss. Es war nur noch zu ermitteln, in welcher Weise das zweite Sauerstoffatom gebunden ist. Bei Vergleichung der empirischen Formel der Eugensäure mit derjenigen der Salicyligsäure kann man auf den Gedanken kommen, dass beide Körper einer homologen Reihe angehören

$$\underset{\text{Salicyligsäure}}{C_7 H_6 O_2} + 3CH_2 = \underset{\text{Eugensäure}}{C_{10} H_{12} O_2}$$

und dass demnach das Radical der Aldehyde COH den Träger des zweiten Sauerstoffatoms in der Eugensäure ausmache. Indem Cahours die Eugensäure mit der Salicyligsäure, welche er Salicylol genannt hatte vergleicht, ertheilt er ihr den Namen Eugenol. Wenn eine solche Beziehung wirklich existirte, so müsste das Eugenol wie das Salicylol durch Oxydation in eine wahre Säure übergeführt werden können, welcher die Zusammensetzung $C_{10} H_{12} O_3$ zukäme. Dies ist aber nicht der Fall.

Da nun auch nach den Untersuchungen von Cahours einerseits und von Brüning andrerseits nicht daran zu denken war, dass das Eugenol zu den Diphenolen gehöre, so stellte ich mir im Jahre 1865 die Frage, ob es nicht zu der Classe von Verbindungen gezählt werden könne, in welche Hugo Müller kurz vorher das Reichenbach'sche Kreosot auf Grund des Verhaltens von Jodwasserstoff zu demselben eingereiht hatte. Wenn das der Fall, wenn das Eugenol gleichzeitig Phenol und Anisol war, so musste es beim Behandeln mit Jodwasserstoff Methyljodür liefern. Wie ich früher gezeigt habe, hat das Experiment diese Voraussetzung bestätigt. Es war nun kein Zweifel mehr, dass Eugenol und Reichenbach'sches Kreosot analoge Verbindungen seien:

$$C_7H_6 \begin{matrix} OH \\ OCH_3 \end{matrix} \qquad\qquad C_9H_8 \begin{matrix} OH \\ OCH_3 \end{matrix}$$

R.'s Kreosot. Eugenol.

Aus diesen Formeln sieht man aber sofort, dass das Eugenol nicht homolog mit dem Kreosot ist, sondern 2 Atome Wasserstoff weniger enthält als das Homloge

$$C_9H_{10} \begin{matrix} OH \\ OCH_3 \end{matrix}$$

Man hätte nun denken können, dass das Eugenol zu einem Tetraacetylen C_8H_8 in derselben Beziehung stehe, wie das Kreosot zu dem Triacetylen oder Benzol:

$$\begin{matrix} CH_3 & \\ | & OH \\ C_6H_3 & \\ & OCH_3 \end{matrix} \qquad\qquad \begin{matrix} CH_3 & \\ | & OH \\ C_8H_5 & \\ & OCH_3 \end{matrix}$$

Kreosot. Eugenol.

Wiewohl ich nach meinen in Liebigs Annalen 137. 342 gegebenen Auseinandersetzungen über die aromatischen Verbindungen, die Existenz eines Tetraacctyleus als möglich annehmen musste, so hielt ich es doch für wahrscheinlicher, dass der Kohlenwasserstoff C_8H_8, zu welchem das Eugenol in analoger Beziehung stehe, wie das Kreosot zu dem Benzol, das schon bekannte Styrol sei, von dem ich nachgewiesen hatte, dass es nicht Tetraacetylen ist, sondern Vinylbenzol.

Bei weiterer Untersuchung des Eugenols in meinem Laboratorium zu Heidelberg stellte sich nun auch heraus, dass es in der That ein Abkömmling des Styrols resp. Benzols sei. Die Bildung von Protocatechusäure beim Schmelzen des Eugenolkaliums mit Kalihydrat, welche auch von Hlasiwetz und Grabowsky beobachtet worden ist, wies unzweideutig auf die Abstammung des Eugenols von dem Benzol hin.

Nachdem **Hlasiwetz** und **Grabowsky** die Ansicht ausgesprochen hatten, die Eugensäure stehe zu der von **Hlasiwetz** und **Barth** entdeckten Ferulasäure in derselben Beziehung wie die Essigsäure zur Oxalsäure:

$C_2 H_4 O_2$	$C_2 H_2 O_4$
Essigsäure	Oxalsäure
$C_{10} H_{12} O_2$	$C_{10} H_{10} O_4$
Eugensäure	Ferulasäure

fand ich mich veranlasst meine Anschauungen über die Constitution des Eugenols und der Ferulasäure in der Zeitschrift für Chemie 1866. S. 476 ausführlich darzulegen, indem ich die Beziehungen der genannten Körper zu einander durch folgende Formeln ausdrückte:

		OH	OH
$C_6 H_5$	$C_6 H_5$	$C_6 H_3 OCH_3$	$C_6 H_3 OCH_3$
|	|	|	|
CH	CH	CH	CH
‖	‖	‖	‖
CH	CH	CH	CH
|	|	|	|
CH_3	COOH	CH_3	COOH
Methylstyrol	Zimmts.	Eugenol	Ferulasäure

Später haben **Gräbe** und **Borgmann** eine weitere Stütze für meine Anschauung bezüglich der Constitution des Eugenols in dem Verhalten des von ihnen dargestellten Methyleugenols gegen Chromsaures Kali und Eisessig gefunden. Sie erhielten Dimethoxybenzoësäure und drücken hiernach das Eugenol durch folgende Formel aus:

$$C_6 H_3 \left\{ \begin{array}{l} O H \\ O CH_3 \\ C_3 H_5. \end{array} \right.$$

Dieselbe Formel findet sich auch in verschiedenen Lehrbüchern, in einem sogar mit einem Fragezeichen. Es

scheint hiernach meine Anschauung bezüglich des Radicals C_3H_5 nicht adoptirt worden zu sein.

Da ohnediess die Stellung der drei Radicale in dem Benzol noch sicherer bestimmt werden musste, als dies durch den Nachweis der Bildung von Protocatechusäure beim Schmelzen mit Kalihydrat geschehen, so habe ich Herrn Max Wassermann veranlasst, noch weitere Untersuchungen zur Feststellung der Constitution des Eugenols vorzunehmen, deren Resultate ich im Nachfolgenden mitzutheilen mir erlaube.

Um zunächst zu entscheiden, ob das Radical C_3H_5 Allyl, $CH_2-CH=CH_2$ oder Methylvinyl, $CH=CH-CH_3$ sei, wurde das Eugenol mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure oxydirt. Wenn man das Oel zu dem Oxydationsgemisch bei gewöhnlicher Temperatur hinzubringt, so tritt eine ungemein heftige Reaction ein, indem sich bedeutende Mengen von Kohlendioxyd entwickeln und der Geruch der Essigsäure bemerkbar wird. Zugleich entstehen harzartig flockige Ausscheidungen, die aber in keiner zur Analyse geeigneten Form gewonnen werden können. Bei der Destillation erhält man eine saure Flüssigkeit, in welcher nur Essigsäure nachgewiesen werden konnte.

Nach den bei der Oxydation beobachteten Erscheinungen war es wahrscheinlich, dass sich das Eugenol durch eine hinreichende Menge von Oxydationsgemisch vollständig zu Essigsäure, Kohlensäure und Wasser werde oxydiren lassen. In der That hat die Bestimmung der Kohlensäure und der Essigsäure gezeigt, dass sich das Eugenol beim Kochen mit dem Oxydationsgemisch ganz glatt nach folgender Gleichung zersetzt:

$$C_{10}H_{12}O_2 + O_{20} = C_2H_4O_2 + (CO_2)_8 + (H_2O)_4.$$

Es ist hiernach unzweifelhaft, dass in dem Radical C_3H_5 Methyl enthalten ist und dass desshalb die Annahme

des Radicals Allyl aufgegeben werden muss. Da aber die Benzolgruppe vollständig zerstört wird, so war es immer noch denkbar, wenn auch nicht wahrscheinlich, dass das Methyl in folgender Weise mit C_2H_2 zu C_3H_5 verbunden ist:

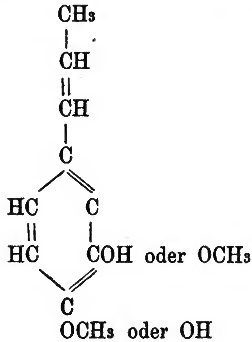
$$\overset{|}{CH_3-C=CH_2}$$

Nach den Versuchen von Gräbe und Borgmann lässt sich der Benzolkern bei der Oxydation conserviren, wenn man den Wasserstoff des Hydroxyls in dem Eugenol durch ein Alkoholradical ersetzt und man durfte erwarten, dass sich wenn man statt Eisessig, welchen die genannten Chemiker anwendeten verdünnte Schwefelsäure mit dem sauren chromsauren Kali zur Wirkuug bringe, die Bildung von Essigsäure neben der entsprechenden aromatischen Carbonsäure constatiren lasse. Der Versuch hat diese Erwartung bestätigt. Bei der Oxydation von Aethyleugenol oder Eugenäthyläther bildete sich Aethmethoxybenzoësäure und, wie bei der Oxydation des Eugenols, Essigsäure. Es ist hiernach wohl kaum eine andere Annahme zulässig, als dass das Radical C_3H_5 im Eugenol Methylvinyl ist.

Es muss hier noch die Beobachtung Platz finden, dass der Eugenäthyläther, welcher eine farblose lichtbrechende Flüssigkeit darstellt die bei 252° siedet, sich bei der Destillation zum Theil in ein krystallisirtes Polymeres umwandelt, das bei 125° schmilzt und sublimirbar ist.

Um nun noch sicher zu stellen, welche Lage das Hydroxyl, das Methoxyl und das Methylvinyl an dem Benzolkern haben, wurde der Eugenäthyläther zunächst in Aethmethoxybenzoësäure übergsführt und diese mit Jodwasserstoff in die entsprechende Dihydroxybenzoësäure verwandelt. Es zeigte sich, dass die neben Aethyl- und Methyljodür entstehende Säure Protocatechusäure ist, die aber unter dem Einfluss der wässerigen Jodwasserstoffsäure und der

höheren Temperatur zum Theil in Brenzcatechin und Kohlensäure gespalten wird. Damit ist also der Beweis geliefert, dass bei dem Schmelzen mit Kalihydrat, wobei wie oben bemerkt ebenfalls Protocatechusäure gebildet wird, keine Umlagerung stattfindet und dass demnach die Constisution des Eugenols durch folgendes Schema auszudrücken ist:



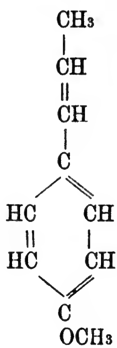
d. h. wenn das Radical C_3H_5 sich bei 1 befindet, dann nehmen die beiden Oxyle, das Hydroxyl und Methoxyl die 3-, 4-Stellung ein. Ob das Methoxyl oder das Hydroxyl dem C_3H_5 am nächsten steht lässt sich für den Augenblick nicht entscheiden.

Herr Wassermann hat nun ausserdem noch das Verhalten des Broms zu Eugenol und Eugenäthyläther studirt. Während das erstere eine harzartige Masse bildet, liefert die Aethylverbindung ein krystallisirtes Bromür von der Zusammensetzung $C_{12}H_{15}Br_3O_2$, das bei 80° schmilzt und unzersetzt sublimirbar ist. Aus der Zusammensetzung desselben ergibt sich, dass 1 Atom Brom an die Stelle von 1 Atom Wasserstoff getreten ist und dass sich mit diesem Monobrom-Eugenäthyläther noch 2 Bromatome verbunden haben. Die beiden letzteren konnten durch Be-

handeln mit Zink und Alkohol leicht entzogen werden. Das so gebildete Monobromeugenäthyl krystallisirt in grossen rhombischen Prismen, die blau und rosa fluoresciren und bei 48° schmelzen.

Da sich das Monobromeugenäthyl gegen essigsaures Kali, essigsaures Silber und auch gegen weingeistiges Kali resistent verhielt, aber beim Behandeln mit Weingeist und Natriumamalgam sein Brom gegen Wasserstoff austauschte, so ist kaum daran zu zweifeln, dass das Bromatom ein Wasserstoffatom in der Benzolgruppe substituirt hatte. Das Resubstitutionsproduct zeigte alle Eigenschaften und die Zusammensetzung des Eugenäthyls, von welchem ausgegangen worden war.

Es ist bemerkenswerth, dass das Anethol, dessen Constitution ohne Zweifel durch die Formel



ausgedrückt werden muss, sich nur mit 2 Atomen Brom verbindet, nicht aber 1 Atom Wasserstoff gegen Brom austauscht. Auch muss daran erinnert werden, dass das Anethol bei der Behandlung mit Chromsäure-Oxydationsgemisch zunächst in Aethylaldehyd und Anisaldehyd ge-

spalten wird, welche sich ihrerseits weiter oxydiren zu den entsprechenden Säuren, während in dem Eugenol die Benzolgruppe so ungemein leicht vollständig zerstört wird, wenn man nicht vorher das Hydroxyl in ein Alkyloxyl umgewandelt hat.

Eine ausführlichere Mittheilung wird demnächst in Liebigs Annalen erscheinen.

Oeffentliche Sitzung der k. Akademie der Wissenschaften

zur Feier des 116. Stiftungstages

am 30. März 1875.

Der Secretär der mathematisch-physikalischen Classe Herr v. Kobell las nachstehende Nekrologe:

Peter Andreas Hansen.

Geb. am 8. December 1795 zu Tondern im Herzogthum Schleswig,
Gest. am 28. März 1874 zu Gotha.

Hansen war von seinen Eltern zum Uhrmacher bestimmt und kam in die Lehre eines Uhrmachers nach Altona. Als seine Lehrzeit beendigt war, kehrte er nach Tondern zurück und trieb die Uhrmacherkunst, zeigte aber schon frühzeitig Neigung zu wissenschaftlichem Studium und namentlich zur Mathematik. Der Physikus des Amtes Tondern, Dr. Dirks, beobachtete diese Neigung bei Gelegenheit, da ihm Hansen eine Hausuhr zu reinigen hatte. Er überraschte ihn vertieft im Lesen der „Anfangsgründe der mathematischen Wissenschaften" von Christian Wolf und sein Talent erkennend unterstützte er den jungen Mann in seinen Studien (Dirks war selbst eifriger Mathematiker) und veranlasste später, dass er nach Kopenhagen gehen und dort bei dem Mathematiker Bugge seine Studien

ausbilden konnte. Im Jahr 1821 nahm ihn Schuhmacher in Altona bei der Gradmessung von Holstein und Lauenburg zum Gehülfen und damit bestimmte sich auch die Richtung seiner weiteren Thätigkeit. 1825 wurde er zur Leitung der Sternwarte Seeberg bei Gotha berufen, wo er seine Untersuchungen über die gegenseitigen Störungen des Jupiters und des Saturns ausführte und für die betreffende Abhandlung den Preis der Berliner Akademie erhielt. Auf seine Anregung wurde 1859 eine neue Sternwarte in der Stadt Gotha erbaut, deren Leitung er bis zu seinem Tode führte.

Hansens wissenschaftliche Arbeiten beschäftigten sich vorzüglich mit Problemen der physischen Astronomie und mit Berechnung der Störungen der Planetenbahnen und der Mondbewegungen. Dazu war die Lösung vieler mathematischer Aufgaben nothwendig und in einer Reihe betreffender Untersuchungen entwickelte er eine Theorie solcher Störungen, die er auch an den Cometen prüfte. Wenn man seine zahlreichen Publicationen übersieht, so erkennt man, dass ihn alle Erscheinungen am Sternhimmel beschäftigten und dass er fortwährend neue Mittel suchte und fand, die bezüglichen Aufgaben zu lösen. So besprach er auch die Sonnenfinsternisse und den Einfluss der Strahlenbrechung auf dieselben und auf Sternbedeckungen, Bestimmung des Punktes vom Mondrand, wo bei Sternbedeckungen der Stern ein- und austritt u. a. Eine seiner Abhandlungen „Theorie der Pendelbewegung mit Rücksicht auf die Gestalt und Bewegung der Erde" wurde von der naturforschenden Gesellschaft zu Danzig gekrönt. — Zahlreich sind seine geodätischen Untersuchungen, deren er noch i. J. 1868 zehn Supplemente zu seiner Abhandlung von der Methode der kleinsten Quadrate im Allgemeinen und in ihrer Anwendung auf die Geodäsie herausgab. —

Hansen war auch Mitglied der Commission, welche

von Seite des deutschen Reiches für die Expeditionen zur Beobachtung des Venus-Durchganges ins Leben gerufen wurde. —

Der untergeordnete Anfang seiner Thätigkeit gegen die glänzende Stufe, die er erreichte, erinnert an das analoge Verhältniss bei unserem berühmten Landsmann Fraunhofer. —

Dr. Gottlieb August Herrich Schäffer.

Geb. 1799 am 18. Dec. zu Regensburg,
Gest. 1874 am 14. April ebenda.

Nach den Vorstudien auf dem Gymnasium zu Regensburg bezog Herrich Schäffer (1817—24) die Universitäten Würzburg, Heidelberg und Landshut und bildete sich zum ärztlichen Berufe aus. Nachdem er noch in Berlin seine Studien fortgesetzt und dann in seiner Vaterstadt eine dreijährige Privatpraxis geübt, wurde er Landgerichtsarzt zu Vohenstrauss in der Oberpfalz, dann in Stadtamhof und weiter Kreis- und Stadtgerichtsarzt in Regensburg. Neben seinen amtlichen Beschäftigungen war es das Studium der Naturwissenschaften, welches ihn anzog, und namentlich die Entomologie, speciell die Schmetterlingskunde. Seine Forschungen auf diesem Gebiete hat er in einem Werk „Systematische Bearbeitung der Schmetterlinge von Europa" (Regensburg 1843—1855) in 6 Bänden publicirt. Um dieses Werk zu Stande zu bringen, hat er mehrere wissenschaftliche Reisen gemacht und bald stand er in Verbindung mit den bewährtesten Fachgenossen Deutschlands, Frankreichs und Englands. Seine Detailarbeiten sind sehr zahlreich. Er gab einen Nomenclator Entomologicus heraus, eine Agenda entomologica, ein systematisches Verzeichniss der europäischen Schmetterlinge mit Einschluss

der Siberier und Kleinasiaten, schrieb über Schmetterlinge von Cuba, über die geographische Verbreitung der Schmetterlinge etc. und setzte Panzer's Werk „Deutschlands Insekten fort.

Im Jahre 1846 gründete Schäffer mit Dr. J. Schuch den zoologisch-mineralogischen Verein in Regensburg, der Sammlungen und eine Bibliothek anlegte und ein noch bestehendes Correspondenzblatt herausgibt. Indem er so eine aussergewöhnliche Thätigkeit bewährte, nahm er auch Antheil an der Besorgung städtischer Angelegenheiten und verfolgte die Politik mit Interesse und warmer Vaterlandsliebe. Schäffer war eine allgemein geachtete liebenswürdige Persönlichkeit und wurden ihm aus naheren und weiteren Kreisen bei Gelegenheit seines 50 jährigen Doctorjubiläums (am 4. August 1871) zahlreiche Beweise ehrenvoller Anerkennung gegeben. Vom Staate wurde er zum kgl. Medicinalrath ernannt, von der Stadt Regensburg zum Ehrenbürger.

Dr. Carl Friedrich Meissner.

Geb. 1800 am 29. Oktober zu Bern,
Gest. 1874 am 2. Mai in Basel

C. Fr. Meissner war der Sohn des Professors der Naturgeschichte und Botanik K. Fr. August Meissner, welcher aus dem Hannöverischen nach Bern eingewandert war. Fr. Meissner begann seine Studien in Bern, dann bei Charpentier in Bex und in Göttingen, wo er als Dr. Medic. promovirte; er besuchte hierauf zu weiterer Ausbildung Wien, Paris und London und ging nach kurzer Anstellung in Bern, zu Decandolle nach Genf, um sein Lieblingsfach, die Botanik, zu cultiviren. 1828 wurde er Professor der Physiologie in Basel und zugleich dort

praktischer Arzt, später aber pflegte er ausschliesslich seine botanischen Studien und erhielt die Professur der Botanik in Basel, die er bis 1866 ausübte, wo er sich Krankheitshalber pensioniren liess.

Meissner gehörte der älteren descriptiv-systematischen Richtung der Botanik an, deren Arbeiten für die neuere, den physiologischen und morphologischen Verhältnissen zugewandte, schätzbares und unentbehrliches Material geliefert hat. Seine descriptiven Arbeiten suchte er auch in der Systematik zu verwerthen und sind dafür seine umfassenden Monographieen von Wichtigkeit. Er hat solche von mehreren grösseren Familien für Decandoll's „Prodromus systematis regni vegetabilis" bearbeitet, so von der Familie der Polygoneen, der Proteaceen, Lauraceen u. a. mit 3000 Arten in 166 Gattungen. Seine Monographie der Thymeläaceen wurde (1846) mit dem Decandoll'schen Preis gekrönt. Verwandte Arbeiten hat er über die Vorkommnisse Brasiliens geliefert und die Ericaceen und Convolvulaceen in der Flora Brasiliensis seines Freundes Martius eingehenden Untersuchungen unterzogen. — Sein grosses Werk „Genera Plantarum secundum Ordines disposita (1843)" gibt eine geordnete Darstellung sämmtlicher Gattungen der Phanerogamen und ihrer Verwandtschaften und er hat damit die Arbeiten Endlichers erweitert und nicht selten ergänzt. Decandolle's Pflanzenphysiologie hat er durch eine gediegene, mit vielen Anmerkungen bereicherte Uebersetzung in die deutsche Literatur eingeführt.

Meissner schenkte seine Aufmerksamkeit auch der Pflanzengeographie und schrieb u. a. eine Abhandlung über die geographischen Verhältnisse der Lorbeergewächse. Durch seine, an eigenen Beobachtungen reichen Arbeiten zu dem Rufe einer Autorität ersten Ranges gelangt, stand er mit allen botanischen Celebritäten in wissenschaftlichem Verkehr und das bescheidene Wesen des berühmten Mannes

erhöhte seinen Werth für Alle, welche ihm näher standen und in seinem Umgang Belehrung schöpften. Er war eines der thätigsten Mitglieder der allgemeinen Schweizer- und Basler naturforschenden Gesellschaft und hat zu einem lebendigen Verkehr dieser Corporationen mit unserer Akademie beigetragen.

Ausser den grösseren Werken hat er zahlreiche Arbeiten in der Biblioth. universelle de Génève, in der Linnaea, in den Annales des sciences natur., in den Denkschriften der botanischen Gesellschaft zu Regensburg, in Hookes Botan. Journ. etc. publizirt.

Dr. Friedrich Hessenberg.

Geb. am 10. Juni 1810 zu Frankfurt a. M.
Gest. am 8. Juli 1874 ebenda.

Wir begegnen in Hessenberg einem Manne, welcher sich von keiner Schule gestützt und gehoben, aus eigener Schaffungskraft einen ehrenvollen und bleibenden Namen in den Annalen der Wissenschaft errungen hat. Hessenberg war Juwelier und Chef einer Silberwaarenhandlung in Frankfurt und es war die Krystallographie, welche er neben seinen Berufsgeschäften und zwar mit solchem Erfolg trieb, dass ihn die Fachgenossen bald als einen ersten Meister begrüssten. Mit einem eigenthümlichen Scharfblick begabt, löste er die schwierigsten Aufgaben der Krystallbestimmung, entwickelte mit Leichtigkeit die complicirtesten Combinationen und fand die verstecktesten Gesetze bei Hemitropieen und Zwillingsbildungen. Die allmählig erkannten krystallographischen Gesetze berechtigen zwar, die Erfahrung zu anticipiren und die Entdeckung neuer Flächen ist in diesen Gesetzen gleichsam a priori enthalten, gleichwohl aber ist der Nachweis ihrer Geltung

an Krystallindividuen, welche durch Verwachsung und abnorme Flächenausdehnung entstellt sind, um so schätzbarer, als ihre Räthsel oft schwer zu lösen und nur ein genialer Forscher dazu befähigt ist. Hessenberg war ein sehr gewissenhafrer Beobachter, daher seine Messungen viele der bekannten verbesserten, und wie er zahlreiche neue Flächen entdeckte, so erkannte er auch, dass die von mehreren Krystallographen angegebenen nur Scheinflächen seien, meistens durch treppenförmige Aggregationen entstanden. Mit Humor ruft er bei Besprechung solcher Verhältnisse aus „Welche Niederlage würde die Schaar der über 134 Flächenzeichen erleiden, die sich bei Zippe (vom Calcit) zusammengetragen finden, wollte man — die Unberechtigten unter ihnen durch ein strenges Gericht decimiren! — So mögen sie und ihresgleichen aus Humanitätsrücksichten noch geduldet bleiben!"

Seine mannigfaltigen Beobachtungen hat er in den Abhandlungen der Senkenbergischen Naturforschenden Gesellschaft in Frankfurt a, M. bekannt gemacht und sind dieselben auch in zwanglosen Heften von 1856—1873 unter dem bescheidenen Titel „Mineralogische Notizen" publicirt worden. Diese Abhandlungen haben vor andern ähnlichen noch den besonderen Werth, dass Hessenberg die früheren und gleichzeitigen Arbeiten anderer Krystallographen berücksichtigt und vergleichend erörtert hat. Es ergibt sich daraus seine Vertrautheit mit den verschiedenen krystallographischen Methoden und Flächenbezeichnungen, welche er dann auf die von ihm angenommene Naumann'sche zurückführt. So ist eine grosse Reihe von Species in der eingehendsten Weise bearbeitet, unter andern der Humit mit seinen seltsamen Typen, der Orthoklas und dessen Verwandte, Sphen, Quarz, Calcit, Anhydrit, Axinit, Hämatit, Perowskit etc. Viele interessante Verhältnisse sind dabei aufgefunden und besprochen worden, die schein-

bare Hemimorphie am Sphen, die Anomalieen, welche die Glimmer im optischen Axenwinkel zeigen, das verschiedene Verhalten der Spaltungsflächen des Anhydrit beim Erhitzen u. a.

Man muss staunen, wie Hessenberg das Material zu seinen Untersuchungen zusammenbringen konnte, denn viele reichdotirte Sammlungen können einen grossen Theil desselben nicht aufweisen und wenn sein Sammelfleiss durch manchen glücklichen Zufall unterstützt wurde und er durch die Fachgenossen von allen Seiten zahlreiche Mittheilungen erhielt, so hat er doch oft mühsam suchen müssen um mehrere Individuen seltener und nicht mehr vorkommender Krystalle zu erhalten und damit seine Beobachtungen zu controlliren und weiter zu führen. Er war ein Meister des Zeichnens und hat seine Forschungen durch feine und sorgfältige Abbildungen illustrirt, welche über 350 Nummern betragen und ebenso verstand er die Kunst des Modellirens, so dass seine Sammlung von Krystallmodellen (aus einer eigenthümlichen Gypsmischung gefertigt) als ein Unicum von Genauigkeit und Eleganz bewundert wurde. — Es fehlte denn auch seinen Verdiensten nicht an Anerkennung; die philosophische Facultät der Berliner Universität ernannte ihn zum Ehrendoctor, unsere Akademie sowie viele gelehrte Gesellschaften sandten ihm ihre Diplome. Hessenberg war eine anspruchslose liebenswürdige Persönlichkeit und im Privatleben ebenso geachtet wie in den wissenschaftlichen Kreisen.

Ludwig Otto Hesse.

Geb. 1811 am 22. April zu Königsberg,
Gest. 1874 am 4. August zu München.

L. Otto Hesse begann seine mathematischen Studien an der Hochschule zu Königsberg unter den berühmten Meistern Bessel und Jakoby, und an derselben Schule

entwickelte er seine Lehrthätigkeit als ausserordentlicher Professor von 1840—1856. Im J. 1857 wurde er als ordentlicher Professor der Mathematik nach Halle und fast gleichzeitig nach Heidelberg berufen, wo er bis 1868 mit immer steigendem Erfolg docirte und zahlreiche Schüler in seinem Auditorium versammelte. Im Herbst 1868 folgte er einem Rufe an das Polytechnicum in München. —

Die fruchtbarste Zeit seiner wissenschaftlichen Arbeiten war die Königsberger-Periode, wo er eine Reihe von Abhandlungen schrieb, welche in Crell-Borchard's Journal für Mathematik publicirt sind. Sie beziehen sich vorzüglich auf die Theorie der linearen Substitutionen und Determinanten und auf das damit zusammenhängende Gebiet der Geometrie. Man hat ihm zu Ehren einer der Grössenverbindungen, welche Determinanten genannt werden, die Bezeichnung „Hessische Determinante" gegeben. Viele seiner Arbeiten beschäftigen sich mit den Eigenschaften verschiedener Curven, ihren Beziehungen zu den Kegelschnitten ihren Wendepunkten u. a. — Die Vorlesungen über analytische Geometrie des Raumes, welche er in Königsberg, Halle und Heidelberg gehalten, hat er 1861 und in zweiter Auflage 1869 herausgegeben; seine Vorlesungen aus der analytischen Geometrie der geraden Linie, des Punktes und des Kreises erschienen 1865. Weiter publicirte er 1866 „Vier Vorlesungen aus der analytischen Geometrie und 1871 eine Abhandlung über die Determinanten.

Das mathematische Denken bewegt sich auf so abstracten Gebieten[1]), dass die Befähigung dazu ein Talent

1) „Ich bin auf Wort, Sprache und Bild im eigentlichsten Sinne angewiesen, schrieb Göthe an K. Naumann, und völlig unfähig, durch Zeichen und Zahlen, mit welchen sich höchst begabte Geister leicht verständigen, auf irgend eine Weise zu operiren." — In ähnlicher Weise hörte ich einmal Berzelius sich äussern. Kll.

voraussetzt, welches für höhere Aufgaben verhältnissmässig nur Wenigen verliehen. Hesse besass dieses Talent und wusste es für vorgebildete Schüler geltend zu machen, daher er auch deren Liebe und Verehrung genoss. Sein letzter Wunsch war „Ich will in dem Blumengarten meines Heidelberg ruhen, zu Grabe geleitet von Schülern". — (Vergl. einen Nachruf in Borchard's Journal für die reine und angewandte Mathematik. B. 79. H. 4. p. 345.)

Élie de Beaumont, Jean Baptiste, Armand, Louis, Léonce.

Geb. 1798 am 25. Sept. zu Canon, Dép. Calvados.
Gest. 1874 am 21. Sept. ebenda.

Élie de Beaumont, dessen Verlust in den weitesten wissenschaftlichen Kreisen betrauert wird, stammte aus einer alten, berühmten Familie; er wurde zunächst im Collége Henri IV. erzogen, trat dann in die École polytechnique und 1819 in die École des mines ein. Nach einigen mit Dufrénoy unternommenen wissenschaftlichen Reisen, besonders nach England, wurde er Ingénieur am Bergcorps und weiter Ingénieur en chef. 1829 erhielt er die Professur für Geologie an der École des mines und am Collége de France, ward Mitglied des Instituts und beständiger Secretär der Akademie, Inspecteur général des mines und Sénateur.

Élie de Beaumont gehört in die Reihe der berühmten Geologen Frankreichs. Er hat die Hebungstheorie der Gebirge, wie sie von Saussure und besonders von Leopold von Buch entwickelt worden war, weiter geführt und zu zeigen gesucht, dass die Hebungen periodenweise vor sich gegangen, während in den Intervallen Ablagerungen jüngerer geschichteter Formationen stattgefunden haben, dass ferner die gleichstreichenden Gebirge als von

gleichzeitiger Hebung gebildet anzunehmen seien. Er bestimmte anfangs 4, dann 12 und spätea 20 solcher Perioden, für deren relatives Alter er Anhaltspunkte an den gestürzten und horizontalen Schichten fand, welche an der gehobenen Masse zu beobachten. Es führten ihn seine Reflexionen über die begleitenden Phänomene zu der Ansicht, dass die geschichtliche Sündfluth gegenüber der Wissenschaft nichts Unglaubliches sei, ja dass eine ähnliche Umwälzung sich wiederholen, und die Ruhezeit, in der wir leben, durch eine neue Gebirgshebung gestört werden könne. „Es ist natürlich, sagt er, dabei an die Vulkanität zu denken. Doch scheinen jene grossen Phänomene nicht anders mit der Vulkanität vergleichbar zu sein, als wenn man darunter den Einfluss versteht, denn das Innere eines Planeten in den verschiedenen Stadien seiner Erkaltung auf seine äussere Hülle ausübt." — Er hat seine Theorie insbesondere durch eine sorgfältige Untersuchung des Aetna beleuchtet, im Einverständniss mit v Buch über die Feststellung der Erhebungskrater. Mehrfache Detailuntersuchungen gaben ihm das Material zu seinen Speculationen, geologische Beobachtungen in den Vogesen, in den Bergen von Oisans, auf den Balearen etc. Er besprach eine Reihe geologischer Erscheinungen, Gletscherbildung, Erdwärme, Gangbildungen und die für die Gestaltung und Veränderung der Erdrinde vorzüglich in Betracht kommenden chemischen und physischen Agentien. Indem er das Vorkommen der Elemente in den älteren und neueren Formationen vergleicht, gibt er nach Zahlen ihre Mengen an und wieviele in die Producte der Organismen eingehen, in die Mineralwässer und die vulkanischen Emanationen. — Seine Studien gehen auch auf Vergleichungen der Ringgebirge des Mondes und der Erde, auf den Einfluss der anziehenden Kraft des Mondes auf das flüssige Erdinnere, welches nur von einer

verhältnissmässig dünnen starren Kruste bedeckt ist und somit auf die Erdbeben.

Mit Dufrenoy gab er in 4 Bänden Memoiren für eine geologische Beschreibung Frankreichs heraus und mit demselben eine geologische Karte dieses Landes unter Direction von Brochant de Villiers und mit Beihilfe von Omalius d' Halloy. Mit Dufrenoy, Coste und Perdonnet publicirte er Voyage métallurgique en Angleterre in 2 Bänden, und Leçons de Géologie pratique in 3 Bänden. Alle seine Arbeiten tragen das Gepräge genialen Umblickes und seine Verdienste fanden in der Gelehrten Welt auszeichnende Anerkennung. Viele Akademieen sandten ihm ihre Diplome und eine Reihe von Ordensdecorationen bezeugt die Achtung, welche er allgemein genoss.

Friedrich Wilhelm August Argelander.

Geb. 1799 am 22. März zu Memel,
Gest. 1875 am 17. Februar zu Bonn.

Argelander war der Sohn eines Kaufmanns und erhielt seine Schulbildung theils durch Privat-Unterricht, theils durch das Collegium Fridericianum zu Königsberg. Er wollte sich dem Cameralfach widmen aber Bessel's Vorträge wendeten ihn der Astronomie zu. Im J. 1820 wurde er Gehülfe an der Sternwarte der Universität zu Königsberg, bildete sich dann daselbst zum Privatdocenten aus und übernahm 1825 an Stelle Walbeck's das Directorium der Sternwarte zu Åbo, dann 1832 dasselbe zu Helsingfors und 1837 zu Bonn.

Zu Argelanders ersten Arbeiten gehören seine Untersuchungen über die Bahn des grossen Cometen von 1811 und astronomische Beobachtungen, welche er 1824—28 in Åbo anstellte und in 3 Bänden herausgab. Besonders hat

er sich um die Astronomie der Fixsterne verdient gemacht und die mittlere Stellung von 560 derselben im J. 1830 bestimmt. Es wurde ihm für diese Arbeit von der Akademie zu Petersburg der grosse Demidoff'sche Preis zuerkannt. Seine Uranometrie von 1843 gibt eine Darstellung der im mittleren Europa mit blossen Augen sichtbaren Sterne. Dem betreffenden Werke ist ein Atlas von 18 Bl. fol. beigegeben. Er schrieb über die eigene Bewegung des Sonnensystems, über Durchmusterung des nördlichen Himmels zwischen 45° und 80° Declination etc. und hat sich ganz eigenthümliche Verdienste um die Beobachtung der veränderlichen Sterne und die genaue Verfolgung ihres Lichtwechsels erworben. Er representirte nach dem Urtheile eines competenten Fachgenossen die grosse Bessel-sche Schule der Beobachtungskunst, so dass er mit wenigen Assistenten die Catalogisirung und Chartirung der Sterne des unendlichen Himmels bis zu einem Grade durchführen konnte, welchen ein ähnliches Unternehmen der Berliner Akademie mit vielen Hilfsarbeitern nicht annähernd erreicht hat.

Argelander war Mitglied der Astronomical Society und Correspondent der Akademieen zu Berlin, Palermo und Petersburg. Er war auswärtiges Mitglied unserer Akademie. —

Sir Charles Lyell.

Geb. 1797 am 14. Nov. zu Kinnordy, Forfarshire in Schottland.
Gest. 1875 an 23. Febr. zu London.

Charles Lyell war der Sohn des Botanikers gleichen Namens. Er besuchte zuerst die Schule zu Midhurst in in der Grafschaft Sussex und bezog, 19 Jahre alt die Universität Oxford, wo er Jurisprudenz studirte und nach

dreijährigem Aufenthalt die praktische Laufbahn als Advocat betrat. Lyell aber hatte von Jugend auf die Naturwissenschaften liebgewonnen und besonders war die Geologie durch Buckland für ihn anziehend geworden. Er verliess die Jurisprudenz und wurde bald ein thätiges Mitglied der Geologischen Gesellschaft in London. Er hatte die Anfänge seiner berühmt gewordenen Principles of Geologie bereits im Jahr 1827 ausgearbeitet, fand aber nöthig, zur tieferen Begründung derselben mehrere Gegenden des Continents zu bereisen, namentlich um die Tertiärformationen kennen zu lernen. Er besuchte in Gesellschaft mit Murchison die Auvergne, das Velay, Cantal und Vivarais, dann Aix in der Provence und ging weiter über die Meeralpen nach Savona und Piemont. Dabei belehrte er sich durch die grossen Sammlungen Bonelli's in Turin, Guidotti's in Parma und Costa in Neapel über die tertiären Muscheln. Nach Sicilien übersetzend untersuchte er den Aetna und seine Abhänge, überall vorzüglich die tertiäre Epoche studirend. Nachdem er noch 1829 einen Besuch bei Desnoyer und Deshayes in Paris gemacht, kehrte er nach England zurück und erforschte die „Crag“ genannten Bildungen an den Küsten von Essex, Norfolk und Suffolk. 1831 machte er geologische Excursionen in die vulkanischen Distrikte der Eifel und übernahm dann eine Professur die Geologie am Kings College in London, wo er in einem Cursus von Vorlesungen seine reichen Erfahrungen der wissenschaftlichen Welt mittheilte. Daraus entstand das Werk „Principles of Geologie“, wovon zehn Auflagen erschienen sind. Es findet sich darin die Eintheilung der tertiären Epoche in drei Perioden, welche Lyell die pliocene, die miocene und die eocene genannt und auf Vergleichung ihrer fossilen Muscheln von ausgestorbenen oder noch lebenden Gattungen gegründet hat. Ein anderes Werk, seine Elements of Geologie publicirte

er 1838 und in vierter Auflage 1853. Stets ging sein Streben dahin, Thatsachen für seine geologischen Ansichten durch eigene Beobachtungen festzustellen und so besuchte er auch zweimal Nordamerika und zur Erforschung der Hebungsphänomene Schweden. Ueber die Geologie der Vereinigten Staaten hat er zwei Werke geschrieben.

Als dem Werner'schen Neptunismus die Theorie des Vulkanismus und Plutonismus folgte, so geschah es wohl, dass von den neu erkannten mächtigen Kräften ein überstürzter Gebrauch gemacht wurde. Gewaltsame Hebungen, welche Élie de Beaumont periodenweise eintreten lässt, sollen die Gebirge gestaltet und die Lagerung der Felsmassen bestimmt haben, grossartige Revolutionen aus dem Erdinnern seien die Ursachen rascher Veränderung der Oberfläche gewesen etc. Im Gegensatz zu diesen Ansichten suchte Lyell zu zeigen, dass nicht plötzliche und ausserordentliche Akte zur Erklärung geologischer Erscheinungen anzunehmen seien, dass mit langsamen Hebungen und Senkungen des Bodens und andauernder Wirkung der noch gegenwärtig in der Natur thätigen, physischen und chemischen, Agentien die Veränderungen der Erdfläche entstanden sein können. Er erläutert in seinen Principles eingehend diese Wirkungen und erklärt sich gegen die Theorie der Erhebungs-Krater, welche Leopold v. Buch aufgestellt hat und welcher auch Humbold beistimmte. Im Zusammenhang damit bespricht er das organische Leben und die Umwandlung der Species, wie sie Geoffroy St Hilaire und Lamark angenommen und Darwin weitergeführt haben. Ein staunenswerther Fleiss, alles Einschlägige in der Thier- und Pflanzenwelt zu berücksichtigen zeigt sich dabei in seinen Untersuchungen, die ihn zu dem Schlusse führen. dass die Species eine wirkliche Existenz in der Natur haben und dass eine jede zur Zeit ihrer Erschaffung mit den Eigenschaften und mit der Organisation begabt war,

durch welche sie noch jetzt unterschieden werden. Diese Ansicht hat er später geändert und mit Beziehung auf die neueren Erfahrungen die Theorie Darwin's angenommen. Er hat sich darüber in dem Buche „The Antiquity of Man" eingehend ausgesprochen. Daselbst verbreitet er sich auch über das Vorkommen menschlicher Knochen in den Nach-Tertiär- oder wie er sie nennt, Pleistocenen-Formationen über die Stein- und Bronze-Zeit und über die Beziehungen der Eiszeit und des Erscheinens des Menschen. Es finden sich darin mehrfache Andeutungen, dass der Mensch schon existirte, als noch das Mamut, der Riesenhirsch und andere jetzt ausgestorbene Arten unter den lebenden Thieren vorkamen. Weitere Excurse zeigen, dass sich Lyell in Beziehung auf die organische Welt zu denselben allmähligen Uebergängen bekennt, wie er sie für die Geologie der unorganischen Natur aufgestellt hat, er hebt aber am Schlusse der betreffenden Schrift hervor, dass sich in den höheren organischen Entwicklungen die stets anwachsende Herrschaft des Geistes über die Materie kundgebe.

Dem berühmten Gelehrten sind verdiente Auszeichnungen zu Theil geworden. 1834 erhielt er von der Königl. Gesellschaft der Wissenschaften zu London die grosse goldene Medaille für Wissenschaft und die Geologische Gesellschaft wählte ihn zu ihrem Präsidenten, 1848 wurde er in den Ritterstand und 1864 zum Baronet erhoben. — In der Westminsterabtai wurde ihm die letzte Ruhestätte. —

Verzeichniss der eingelaufenen Büchergeschenke.

Von der Leopoldinisch-Carolinischen Akademie der Naturforscher in Dresden:

a) Leopoldina. Amtliches Organ der Akademie. 1874. 4.
b) Nova Acta. Vol. 36. 1873. 8.

Von der k. k. Akademie der Wissenschaften in Wien:

a) Denkschriften der mathematisch-naturwissenschaftlichen Classe. Bd. 33. 1874. 4.
b) Verzeichniss der Polarlichter, von Hermann Fritz. 1873. 4.

Von der Wetterauischen Gesellschaft für die gesammte Naturkunde in Hanau:

Bericht über den Zeitraum vom 1. Januar 1868 bis 31. Decbr. 1873. 8.

Von der physikalisch-medicinischen Societät in Erlangen:

Sitzungsberichte. 1874. 8.

Von der Centralanstalt für Meteorologie und Erdmagnetismus in Wien:

Jahrbücher. Neue Folge. Bd. IX. Jahrg. 1872. 4.

Von der neuen zoologischen Gesellschaft in Frankfurt:

Der zoologische Garten. Zeitschrift. Jahrg. XV. 1874. 8.

Von der k. k. Sternwarte in Prag:

Magnetische und meteorologische Beobachtungen im Jahre 1873. 34. Jahrgang. 1874. 4.

Von der physikalisch-medicinischen Gesellschaft in Würzburg:

Die Pennatulide Umbellula von Albert Kölliker. Festschrift. 1875. 4

Von der Royal Irish Academy in Dublin:

Transactions. Science. Vol XIV—XXV. 1870—74. 4.

Von der Akademie der Wissenschaften in Krakau:

a) Pamiętnik mat.-pvzyrod. Bd. I 1874. 4.
b) Sprawodania komisyi fizyjograficznéj. Bd. I. 1874. 8.

Von der Royal Medical and Chirurgical Society in London:

Medico-chirurgical Transactions. II. Series. Vol. 39. 1874. 8.

Von der Royal Society of Victoria in Melbourne:

Transactions and Proceedings. Vol. X. 1874. 8.

Von der deutschen Gesellschaft für Natur- und Völkerkunde Ost-asiens in Yokohama:

Mittheilungen. 1874. kl. fol.

Von der Sociedad antropológica española in Madrid:

Revista. Cuaderno 6. 1874. 8.

Von der Academia nacional de cencias exactas existente en la Universidad de Cordova:

Boletin. Entrega I—III. Buenos Aires 1874. 8.

Vom Museum of comparative Zoölogy at Harvard College in Cambridge:

a) Illustrated Catalogue. No. VIII. Zoölogical Results of the Hassler Expedition. I. Echini etc. by Al. Agassiz and L. F. de Pourtalès. 1874. 4.
b) Annual Report of the Trustées 1872. 1873. 8.

Von der Universität in Athen:

Ἔγγραφα περὶ τῶν σκωρίων Λαυρίου. 1872—73. 4.

Vom naturwissenschaftlichen Verein zu Magdeburg:

a) Abhandlungen. Heft 5. 1874. 8.
b) 4. Jahresbericht. 1874. 8.

Von der k. ungarischen geologischen Anstalt zu Pest:

a) Mittheilungen aus dem Jahrbuche. Bd. II. 1873. 8.
b) Katalog der auf der Wiener Weltausstellung im Jahre 1873 ausgestellten Numuliten, von Max v. Hantken und Sigm. Ed. v. Madarász. 1873. 8.
c) Die Kollektiv-Ausstellung ungarischer Kohlen auf der Wiener Weltaussellung. 1873. 8.
d) Die Ausstellungs-Objecte der k. ungar. geologischen Anstalt auf der Wiener Weltausstellung. 1873. 8.
e) Évkönyve. Bd. IV. 1874—75. 8.
f) Mittheilungen. Bd. IV. 1875. 8.

Von dem Verein für die deutsche Nordpolarfahrt in Bremen:

35. Versammlung am 27. Decbr. 1874. 8.

Von der naturforschenden Gesellschaft in Zürich:

Vierteljahrsschrift. Jahrg. 18. 1873. 8.

Vom Observatorio de marina in San Fernando:

Anales-Seccion 2ª. Observacionos meteorológicas. Año 1873. 2°.

Von der finnländischen Gesellschaft der Wissenschaften zu Helsingfors:

a) Bidrag till kännedom af Finlands Natur och Folk. Heft XVIII. XIX. XXI—XXIII. 1871-74. 8.
b) Observations faites à l' Observatoire magnétique et météorologique de Helsingfors. Vol. V. 1873. 4.

Vom Museo civico di storia naturale in Genua:

Annali. Vol. V. 1874. 8.

Von der Société d' histoire naturelle in Colmar:

Bulletin. Années 14 et 15. 1873—74. 8.

Von der Académie des Sciences in Paris:

Comptes-Rendus. 1875.

Von der Redaction des Moniteur scientifique in Paris:

Moniteur scientifique 397e Livr. 1875. gr. 8

Von der Académie Royale de médecine in Brüssel:

Mémoires couronnés. Collection in 8. Tom. III. 1874. 8.

Von der Académie des Sciences et Lettres in Montpellier:

a) Mémoires. Section des Sciences, Tom. I—IV. u. VIII. 1851—73. 4.
b) „ „ de Médecine. Tom. I. II. u. IV. 1853—72. 4.

Von dem Verein für Erdkunde zu Leipzig:

Mittheilungen. 1873. 8.

Von dem Verein zur Beförderung des Gartenbaues in den kgl. preussischen Staaten in Berlin:

Monatsschrift. Jahrgang 17. 1874. 8.

Von der Commission zur wissenschaftlichen Untersuchung der deutschen Meere in Kiel:

Jahresbericht für die Jahre 1872 u. 1873. Jahrg. II. u. III. Berlin 1875. Fol.

Von der k. Universität in Breslau:

Die Entwickelungsgeschichte der Gattung Volvox von Ferd. Cohn. (Festschrift dem Prof. Dr. Göppert gewidmet.) 1875. 4.

Von der medicinischen Gesellschaft in Berlin:

Verhandlungen. Bd. V. 1874. 8.

Von der deutschen chemischen Gesellschaft in Berlin:

Berichte. Jahrg. 18. 1875. 8.

Von der allgemeinen schweizerischen Gesellschaft für die gesammten Naturwissenschaften in Bern:

Neue Denkschriften. Bd. 26. Zürich 1874. 4.

Von der k. k. Sternwarte in Wien:

Annalen. III. Folge. Bd. 22. Jahrg 1872. 8.

Von der Redaktion des Archivs der Mathematik und Physik in Greifswald:

Archiv der Mathematik und Physik. Theil 57. Leipzig 1874. 8.

Vom naturhistorischen Verein der preussischen Rheinlande in Bonn

Verhandlungen. Jahrg. 31. (4. Folge. 1. Jahrg.) 1874. 8.

Von dem nassauischen Verein für Naturkunde in Wiesbaden:

Jahrbücher. Jahrg. 37. u. 38. 1873—74. 8.

Von dem naturforschenden Verein in Brünn:

Verhandlungen. Bd. 12. 1874. 8.

Von dem naturwissenschaftlichen Verein in Hamburg:

Abhandlungen aus dem Gebiete der Naturwissenschaften. VI. Bd 1873. 4.

Von der Akademie der Wissenschaften in St. Petersburg:

Mélanges biologiques. Tom. IX. 1873. 8.

Von der Société Vaudoise des sciences naturelles in Lausanne:

Bulletin. 2e Série. Vol XIII. 1874. 8.

Von der Sällskapet pro Fauna et Flora Fennica in Helsingfors:

Notiser u Sällskapets Förhandlingar 13. Häftet. 1871—74. 8.

Vom Herrn E. Plantamour in Genf:

Résumé météorologique de l' année 1873 pour Genève et le Grand-Saint-Bernard. 1874. 8.

Vom Herrn A. Grisebach in Göttingen:

Plantae Lorentzianae. 1874. 4.

Vom Herrn A. Wüllner in Aachen:

a) Ueber den elektrischen Rückstand. Leipzig 1874. 8.
b) Ueber die Ausdehnung des Quecksilbers nach den Versuchen des Herrn Regnault. Leipzig 1874. 8.

Vom Herrn Adolph Heuberger in Würzburg:

Ein Beitrag zur Lehre von der normalen Resorption des Knochengewebes. 1874. 8.

Vom Herrn Antonio Favaro in Padua:

Intorno ai mezzi usati dagli antichi per attenuare le disastrose conseguenze dei terremoti. Venezia 1874. 8.

Vom Herrn P. Riccardi in Modena:

Biblioteca matematica italiana. Vol. II. 1874. 4.

Vom Herrn Eduard Regel in St. Petersburg:

a) Gartenflora. Allgemeine Monatsschrift. 1874. Erlangen. 8.
b) Descriptiones plantarum in regionibus Turkestanicis collectarum. Fasciculus II. 1874. 8.
c) Gartenflora. Allgemeine Monatsschrift. 1874. Stuttgart. 8.

Vom Herrn Ernest Quetelet in Brüssel:

a) Annales de *l'* Observatoire Royal de Bruxelles. Tom. XXII. 1873. 4.
b) Annales météorologiques de l' Observatoire Royal des Bruxelles. Année 1872 et 1873. 4.
c) Congrès international de statistique. 1873. 4.
d) Notices extraites de l' Annuaire de l' Observatoire Royal de Bruxelles pour 1874. 8.
e) Aréographie par M. F. Terby. 1874. 8.
f) Le Comète de Coggia. 1874. 8.
g) Les observations météorologiques simultanées sur l' hémisphère terrestre boréal. 1874. 8.
h) Note sur l' aurore boréale du 4. Février 1874. 8.

Vom Herrn Giovanni Luvini in Turin:

Del dieteroscopio, seconda communicazione. 1874. 8.

Vom Herrn Guiseppe Coco Zanghi in Catania:

a) L' uomo e la scimmia. 1871. 4.
b) Sul cane nota zoologica. 1874. 4.
c) Un Qui pro quo in fatto di generazione spontanea. 1874. 4.

Vom Herrn A. W. Volkmann in Halle:

Untersuchungen über das Mengenverhältniss des Wassers und der Grundstoffe des menschlichen Körpers. Leipzig 1875. 8.

Vom Herrn C. Bruhns in Leipzig:

Resultate aus den meteorologischen Beobachtungen angestellt an 25 kgl. sächsischen Stationen i. J. 1871. Jahrg. VIII. Dresden und Leipzig. 1874. 4.

Vom Herrn Julius Haast in Christchurch:

Researches and Excavations carried on in and near the Moa Bone Point cave, Sumer Road, in the Year 1872. 8.

Vom Herrn A. Preudhomme de Borre in Brüssel:

Note sur les Géotrupides qui se recontrent en Belgique. 1874. 8.

Vom Herrn J. Mac-Pherson in Cadiz:

Memoria sobre la estructura de la Serranía de Ronda. 1874. 8.

Vom Herrn John Allan Broun in London:

Observations of magnetic Declination made at Trevandrum and Agustia Malley in the Observatories of the Maharajoh of Travancore in the years 1852 to 1869. Vol. I. 1874. 4.

Vom Herrn George J. Brush in New Haven:

Manual of determinative Mineralogy. New-York 1875. 8.

Vom Herrn E. Purser in Smyrna:

Meteorological Table of Smyrna for the year 1874. qu. 4.

Vom Herrn Rudolph Wolf in Zürich:

Astronomische Mittheilungen. XXXVI. 1874. 8.

Vom Herrn G. Tschermak in Wien:

a) Das Krystallgefüge des Eisens, insbesondere des Meteoreisens. 1874. 8.
b) Die Form und die Verwandlung des Labradorits von Verespatak. 1874. 4.

Vom Herrn Franz von Hauer in Wien:

Rede gehalten bei der Festsitzung der k. k. geologischen Reichanstalt am 5. Januar 1875. 4.

Vom Herrn F. Reuleaux in Berlin:

Theoretische Kinemathik. Abth. I. II. und Atlas. Braunschweig 1875. 8.

Vom Herrn Gerhard vom Rath in Bonn:

Ueber merkwürdige Verwachsungen von Quarzkrystallen auf Kalkspath von Schneeberg in Sachsen. Berlin 1875. 8.

Vom Herrn Hermann Kolbe in Leipzig:

Journal für praktische Chemie 1875. (N. F. Bd. XI.) 1875. 8.

Vom Herrn C. A. F. Peters in Kiel:

Astronomische Nachrichten. Bd. 83 u. 84. 1874. 4.

Vom Herrn M. Gemminger in München:

Catalogus Coleopterum. Tom. X. 1873. 8.

Vom Herrn Gerhard Rohlfs in Weimar:

Quer durch Afrika. Reise vom Mittelmeer nach dem Tschad-See. Leipzig 1875. 8.

Vom Herrn Igino Cocchi in Florenz:

Raccolta degli oggeti de' cosi detti tempi preistorici. 1872. 8.

Sitzung vom 5. Juni 1875.

Mathematisch-physikalische Classe.

Herr v. Jolly bespricht eine von A. Wüllner eingesendete Abhandlung:

„Ueber die elektrische Influenz auf Flüssigkeiten."

1.

Im vorigen Jahre, in meiner Notiz über den elektrischen Rückstand[1]), habe ich eine Methode angegeben, welche geeignet ist, die elektrische Influenz auf Nichtleiter und insbesondere auf Flüssigkeiten zu untersuchen. Dieselbe besteht im wesentlichen darin, dass man am Sinuselektrometer den Gang des Potentials einer mit Elektricität versehenen Platte beobachtet, welche in einer genau bestimmten Entfernung über einer aus der zu untersuchenden Flüssigkeit bestehenden Platte schwebt. Die Flüssigkeit befindet sich in einem flachen, bei meinen Versuchen 12,5 mm. tiefen cylindrischen Gefässe, welches ganz aus Glas besteht. Das Gefäss selbst wird von drei 10 cm. hohen Glassäulchen

1) Poggend. Ann. Bd. CLIII. p. 22.

getragen, welche auf einer grossen dreieckigen mit Stellschrauben versehenen Glasplatte stehen. Der Boden des cylindrischen Gefässes ist in seiner Mitte durchbohrt, und in die Durchbohrung ist mit einem Kautschukpfropfen ein Glasröhrchen eingeführt, an welches mit einem Stück Kautschukschlauch eine ganz aus Glasröhren hergestellte Röhrenleitung von beliebiger Länge angesetzt werden kann, welche schliesslich in einen Trichter mündet. Indem man Trichter, Röhrenleitung und cylindrisches Gefäss mit der zu untersuchenden Flüssigkeit füllt, kann man so eine Flüssigkeitssäule von beliebiger Länge herstellen. Bei den gleich zu beschreibenden Versuchen war der Röhrenleitung eine Länge von 11 Meter gegeben, so dass, wenn sie mit einer leitenden Flüssigkeit gefüllt war, das Potential in derselben gleich Null gesetzt werden konnte, wie wenn sie zur Erde abgeleitet worden wäre. Dass das in der That erreicht war, ergab sich daraus, dass das Potential der über dem mit Wasser gefüllten Apparate schwebenden Platte keine Aenderung erfuhr, wenn man in das Wasser des Trichters einen mit der Gasleitung des Laboratoriums verbundenen Draht einsenkte.

Ich habe nach dieser Methode einige leitende und nichtleitende Flüssigkeiten untersucht, um bei ersteren zu entscheiden, ob die Influenz momentan erfolgt und in wie weit die letzteren überhaupt influenzirt werden können. Das Verfahren bei den Versuchen ergibt sich aus der Beschreibung der Methode von selbst. Das Glasgefäss wurde zunächst so gestellt, dass der obere Rand genau horizontal war; dann wurde die Platte, welche an dem im vorigen Jahre (p. 24) beschriebenen Galgen hing, herabgelassen, und ihr Abstand von dem Rande des Glasgefässes genau justirt. Es wurde dazu ein Glasgitter benutzt, welches im Oculare eines Mikroskopes sich befand, und von welchem 50 Theilstriche einen Abstand von 2,94 mm. angaben.

Dieser Abstand wurde stets gewählt. Die Platte wurde dann wieder aufgezogen, so dass sie in etwas mehr als 10 cm. Höhe über dem Rande des Gefässes schwebte. Dann wurde Gefäss, Röhrenleitung und Trichter mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt, so dass die Flüssigkeit gerade bis an den Rand des cylindrischen Gefässes stand. Bei verdunstenden Flüssigkeiten, und besonders wenn die Versuche längere Dauer hatten, liess man dann aus einem Tropfglase mit verstellbarem Hahn in den Trichter nachtröpfeln, um das Niveau der Flüssigkeiten stets constant zu erhalten. Absolut genau ist allerdings auch so das Niveau nicht constant zu halten, wie es überhaupt schwierig ist, besonders bei zähen Flüssigkeiten, bei denen etwaige Niveaudifferenzen in Trichter und Flüssigkeitsplatte sich nur langsam ausgleichen, das gewünschte Niveau genau herzustellen. Kleine Unterschiede, vielleicht bis auf 0,1 mm., waren deshalb in der Distanz der influenzirenden Platte von der Oberfläche der Flüssigkeit nicht zu vermeiden.

Es wurde dann die Platte mit Elektricität versehen, der Gang des Potentials durch etwa 2 Minuten beobachtet und dann mit dem Schlage der dritten Minute die Platte über die Flüssigkeit hinabgelassen, und wieder der Gang des Potentials der influenzirenden Platte, anfänglich von 20 zu 20 Secunden, später in grösseren Zeitintervallen verfolgt. Am Schlusse wurde dann die Platte wieder emporgezogen und das Potential der frei schwebenden Platte neuerdings gemessen, um so, in der im vorigen Jahr bei den Rückstandsbeobachtungen schon angeführten Weise, die während der Influenz stattfindende, immer nur sehr geringe Zerstreuung in Rechnung zu ziehen. Wegen der Details der Beobachtungen kann ich deshalb wohl auf die erwähnte Mittheilung verweisen. Die in den nachfolgenden Tabellen angegebenen Potentialwerthe beziehen sich stets auf jenen der frei hängenden Platte als Einheit.

2.
Influenz auf Wasser.

Als der Apparat mit destillirtem Wasser gefüllt war, erfolgte die Influenz mit derselben Schnelligkeit, wie auf ein abgeleitetes Metall, wenigstens liess sich keine Abhängigkeit des Potentialwerths der über dem Wasser schwebenden Metallplatte von der Zeit erkennen. Der Werth des Potentials war ferner derselbe, ob das Wasser durch einen in den Trichter eingetauchten Draht abgeleitet war oder nicht. Zum Beweise führe ich von einer grossen Zahl Beobachtungen folgende an.

Zeit	Wasser isolirt. Werthe des Potentials.		Wasser abgeleitet. Werthe des Potentials nach einer Minute.
0′	1	1	0,3981
0′ 20″	0,3828	—	0,3888
40″	0,3896	0,3976	0,3879
1′ —	0,3849	0,3927	0,3935
20″	—	0,3946	Mittel 0,3922
40″	—	0,3982	
2′	0,3905	0,4007	

Ganz denselben Werth erhielt das Potential der Platte, wenn derselben in gleichem Abstande gegenüber auf den obern Rand des Glasgefässes eine Metallplatte von gleichem Durchmesser gelegt wurde, welche durch einen dünnen Draht mit der Erde in leitender Verbindung stand.

Potential der Platte über der abgeleiteten Metallplatte.
0,3986
0,3993
0,3991
0,3867
0,3918
Mittel 0,3951

Es ergibt sich somit, dass das Wasser ganz in derselben Weise influenzirt wird wie die Metalle, trotzdem das angewandte Wasser den galvanischen Strom kaum hindurchliess. Einer Untersuchung von besser leitenden Flüssigkeiten bedurfte es deshalb nicht mehr.

3.
Influenz auf Alkohol.

Der untersuchte Aethylalkohol hatte bei 19° ein specifisches Gewicht von 0,7980, den galvanischen Strom vermochte er nicht oder kaum zu leiten, denn die Nadel eines feinen Galvanometers zuckte kaum, wenn der Stromkreis zweier Grove'scher Elemente mit Zwischenschaltung einer dünnen Schicht Alkohol zwischen grossen Platinelektroden geschlossen wurde.

Der Alkohol wird zu den Halbleitern gerechnet, und er gab sich auch bei der Untersuchung der Influenz als solcher zu erkennen, denn das Potential der über ihm schwebenden Platte nahm mit der Zeit ab, erreichte aber schon nach 2 Minuten denselben Werth, den die über dem Wasser schwebende Platte annahm.

Zeit	Alkohol isolirt. Werthe des Potentials		Alkohol abgeleitet. Werthe des Potentials
0′	1	1	0,4071
20″	0,4185	0,4128	0,3998
40″	0,4176	0,4111	0,4066
1′ —	0,4154	0,4085	0,3945
2′ —	0,4017	0,3952	
3′ —	0,3989	0,3945	
5′ —	0,3958	0,3949	

Die Ableitung des Alkohols war in einem in die Röhrenleitung eingeschalteten ⊥ förmigen Rohr angebracht, welches 40 cm. weit von der flüssigen Platte entfernt war. In dem

Falle konnte eine Abhängigkeit des Potentials von der Zeit nicht mit Sicherheit constatirt werden, nach 20″ wenigstens, und früher liess sich wegen der Schwankungen der Nadel des Sinuselektrometers nicht mit Sicherheit beobachten, war der Werth des Potentials schon constant und gleich jenem geworden, welchen es enthielt, wenn die Platte über der leitenden Wasserplatte schwebte.

4.
Influenz auf nichtleitende Flüssigkeiten.

Von nichtleitenden Flüssigkeiten sind in der angegebenen Weise untersucht Schwefelkohlenstoff, Terpentinöl und ein käufliches Petroleum. Dass in der That diese Flüssigkeiten als isolirende zu betrachten sind, davon überzeugte ich mich, indem ich von der geladenen Metallplatte einen Draht direkt in die Flüssigkeitsplatte hinabhängen liess, und dann die Ladung der Platte verfolgte, einmal, wenn die Flüssigkeit isolirt war und dann, wenn in das vorhin erwähnte ⊥förmige Rohr ein mit der Erde in Verbindung stehender Draht eingetaucht war. Es zeigte sich dann, dass durch das Eintauchen des Drahtes der Elektricitätsverlust der Platte nicht beschleunigt wurde. So erhielt ich unter andern folgende Reihen mit Schwefelkohlenstoff und Terpentinöl.

Schwefelkohlenstoff.

Zeit	Stand der Nadel am Elektrometer α	$\frac{1}{2}$ log. sin. α	Differenzen	
0′	8° 52′	0,59395	0,01510	
1′	8° 16′	0,57885	0,01626	
2′	7° 40′	0,56259	0,01658	Draht
3′	7° 6′	0,54601	0,01361	ein-
4′	6° 40′	0,53240	0,01921	getaucht
5′	6° 6′	0,51319	0,01594	
6′	5° 40′	0,49725		

Terpentinöl.

Zeit	Stand der Nadel am Elektrometer α	$\frac{1}{2}$ log. sin. α	Differenzen	
0′	16° 6′	0,72148	0,01355	
1′	15° 6′	0,70791	0,01306	
2′	14° 12′	0,69485	0,01076	Draht
3′	13° 30′	0,68409	0,01219	ein-
4′	12° 45′	0,67192	0,00797	getaucht
5′	12° 17′	0,66393	0,00829	
6′	11° 49′	0,65564		

Das zu den Versuchen benutzte Petroleum war, wie später gezeigt werden wird, ein noch besserer Isolator, wie selbst das Terpentinöl.

Schwefelkohlenstoff wurde in drei Präparaten benutzt, die Präparate I und II sind von einem ältern Vorrath, der zur Füllung von Schwefelkohlenstoffprismen benutzt worden war, das Präparat III war aus der Marquart'schen Fabrik zu Bonn; dasselbe hatte längere Zeit über Chlorkalcium gestanden und war öfter mit demselben geschüttelt worden.

Ich begnüge mich, daraus von einer grossen Anzahl von Beobachtungsreihen vier mitzutheilen, zwei für das Präparat I und je eine für die beiden andern Präparate; dieselben zeigen, in wie weit die bei den verschiedenen Beobachtungen erhaltenen Werthe mit einander übereinstimmen.

Schwefelkohlenstoff.

Zeit	Werthe des Potentials			
	I	I	II	III
0′	1	1	1	1
— 20″	0,8720	—	0,8624	—
— 40″	0,8559	0,8557	0,8360	0,8281

Schwefelkohlenstoff.

Zeit	Werthe des Potentials			
	I	I	II	III
1′ —	0,8481	0,8453	0,8211	0,8095
— 20″	0,8397	0,8337	0,8094	—
— 40″	0,8275	0,8237	0,7972	—
2′ —	0,8233	0,8178	0,7862	0,7680
— 20″	0,8157	0,8094	0,7778	—
— 40″	0,8074	0,8038	0,7687	—
3′ —	0,8011	0,7965	0,7582	0,7365
4′ —	0,7806	0,7778	0,7341	0,7081
5′ —	0,7652	0,7634	0,7167	—
6′ —	0,7498	0,7491	0,6970	0,6576
8′ —	0,7279	0,7244	0,6706	0,6196
10′ —	0,6943	0,6975	0,6436	0,5846
12′ —	0,6726	0,6734	0,6194	—
14′ —	0,6443	0,6529	0,6007	0,5272
18′ —	0,6018	0,6175	0,5673	0,4854
22′ —	0,5651	0,5902	0,5421	0,4589
26′ —	0,5315	0,5600	0,5174	0,4337
30′ —	0,5126	0,5352	0,4997	0,4217
34′ —	0,4979	0,5149	0,4816	0,4158
38′ —	—	0,4941	0,4650	0,4099
42′ —	—	0,4810	0,4591	0,4054
46′ —	—	0,4693	0,4459	0,4053
50′ —	—	0,4548	0,4355	0,4071

Wie man sieht, ist im Grossen und Ganzen der Gang des Potentials der influenzirenden Platte derselbe, er nimmt allmählich und stetig ab, und zwar ist diese Abnahme lediglich durch die Influenz auf die Flüssigkeitsplatte bedingt, denn die Abnahme des Potentials durch den stattfindenden Elektricitätsverlust ist bereits in Rechnung gezogen, so dass jede einzelne Zahl den Bruchtheil des

Potentials angibt, welchen die frei schwebende Platte in demselben Momente zeigen würde, den sie also auch zeigen würde, wenn die Flüssigkeit absolut nicht influenzirt würde. So war z. B. in der ersten Reihe beim Beginn des Versuches zur Zeit 0' das Potential der frei schwebenden Platte gleich 0,9811, als die Platte am Schlusse des Versuches aufgezogen wurde, ergab sich der Werth des Potentials zu 0,8532, während vor dem Aufziehen der Platte am Ende der 34. Minute das Potential zu 0,4248 beobachtet war.

Es ergibt sich deshalb aus diesen Beobachtungen, dass eine Influenz auf den isolirten Schwefelkohlenstoff stattfindet, und dass diese Influenz sehr allmählich mit der Zeit zunimmt; in der Schnelligkeit, mit welcher die Influenz wächst, zeigt sich bei den verschiedenen Präparaten ein nicht unbeträchtlicher Unterschied, während die zu verschiedenen Zeiten für dasselbe Präparat gefundenen Zahlen sich nicht merklich von einander unterscheiden. Dabei will ich jedoch bemerken, dass es zur Erreichung so übereinstimmender Zahlen, besonders bei dem Terpentinöl, erforderlich ist, das Gefäss für die Flüssigkeitsplatten und die Röhrenleitung sorgfältig rein zu halten. Man muss nach jedem Versuche die Röhren ausspülen, reinigen und durch einen heissen Luftstrom trocknen; nur so erhielt ich constante Resultate.

Der Potentialwerth auf der influenzirenden Platte nähert sich in obigen Beobachtungen allmählich demselben Werthe, den er über einer leitenden Flüssigkeitsplatte annimmt, bei dem Schwefelkohlenstoff III ist dieser Werth nach 40 Minuten schon erreicht, bei den andern ist er nach 50 Minuten noch nicht erreicht, die bis zur letzten Beobachtung noch stetig fortdauernde Abnahme des Potentials weist aber unzweideutig darauf hin, dass auch dort nach einiger Zeit derselbe Werth erhalten werden würde.

Es würde daraus folgen, dass der einzige Unterschied in Bezug auf sein Verhalten gegenüber der Influenz zwischen dem nichtleitenden Schwefelkohlenstoff und den leitenden Flüssigkeiten nur darin besteht, dass die Influenz Zeit braucht, während sie bei letztern momentan erfolgt.

Aehnlich, besonders in den ersten Minuten, später langsamer, erfolgte die Influenz bei Terpentinöl. Ich gebe im Folgenden einige aus einer ziemlichen Anzahl von Beobachtungsreihen, angestellt mit verschiedenen Proben eines aus einer hiesigen Chemikalienhandlung entnommenen käuflichen Terpentinöls. Die Unterschiede in den den gleichen Zeiten entsprechenden Werthen des Potentials der über der Flüssigkeit schwebenden Metallplatte sind hier, bei sorgfältiger Behandlung der Glasröhren, nicht so gross wie bei Schwefelkohlenstoff. Die mitgetheilten Reihen enthalten diejenigen, zwischen denen die grössten beobachteten Unterschiede sind; dieselben rühren zum Theil daher, dass es beim Terpentinöl schon schwierig ist, das Niveau der Flüssigkeitsplatte immer gleich zu erhalten, wie denn z. B. bei der Reihe IV im Beobachtungsjournal vermerkt steht: „Gefäss stand zum Ueberlaufen voll."

Terpentinöl.

Zeit	Werthe des Potentials			
	I	II	III	IV
0′	1	1	1	1
— 20″	—	0,8643	0,8641	0,8372
— 40″	0,8324	0,8486	0,8432	0,8108
1′ —	0,8209	0,8354	0,8333	0,7953
— 20″	0,8113	0,8258	0,8221	0,7814
— 40″	0,8038	0,8174	0,8116	0,7727
2′ —	0,7952	0,8090	0,8035	0,7643
— 20″	0,7890	0,8026	0,7949	0,7557
— 40″	0,7815	0,7954	0,7870	0,7476

Terpentinöl.

Zeit	Werthe des Potentials I	II	III	IV
3′ —	—	0,7902	0,7801	0,7420
4′ —	0,7576	0,7748	0,7650	0,7231
5′ —	0,7424	0,7609	0,7474	0,7093
6′ —	0,7292	0,7491	0,7311	0,6960
8′ —	0,7100	0,7268	0,7097	0,6766
10′ —	0,6936	0,7082	0,6918	0,6596
12′ —	0,6791	0,6956	0,6727	0,6438
14′ —	0,6666	0,6850	0,6563	0,6306
18′ —	0,6486	0,6625	0,6341	0,6083
22′ —	0,6360	0,6441	0,6155	0,5901
26′ —	0,6276	0,6236	0,6018	0,5791
30′ —	0,6178	0,6077	0,5916	0,5578
32′ —	—	0,5909	—	0,5444
38′ —	—	0,5741	—	0,5327
42′ —	—	0,5618	—	0,5220
50′ —	—	0,5446	—	0,5048
58′ —	—	0,5352	—	0,4951
66′ —	—	0,5292	—	0,4911
78′ —	—	—	—	0,4845
90′ —	—	—	—	0,4772

Auch bei dem Terpentinöl zeigt sich darnach eine deutliche Annäherung an den Werth, welchen das Potential der influenzirenden Platte über einem Leiter sofort annimmt; dieselbe erfolgt aber langsamer als bei dem Schwefelkohlenstoff, so dass hier selbst nach 90 Minuten dauernder Influenz dieser Werth noch nicht erreicht ist.

Noch langsamer wurde das zu den Versuchen benutzte Petroleum influenzirt, wie folgende beide Beobachtungsreihen zeigen.

Petroleum.

Zeit		Werthe des Potentials	
0′		1	1
—	20″	0,8545	0,8627
—	40″	0,8364	0,8430
1′	—	0,8220	0,8316
—	20″	0,8111	0,8168
—	40″	0,8015	0,8090
2′	—	0,7933	0,8005
—	20″	0,7870	0,7917
—	40″	0,7819	0,7834
3′	—	0,7750	0,7784
4′	—	0,7604	0,7624
5′	—	0,7483	—
6′	—	0,7399	0,7411
8′	—	0,7221	0,7234
10′	—	0,7064	0,7101
14′	—	0,6871	0,6866
18′	—	0,6693	0,6718
26′	—	—	0,6457
32′	—	0,6339	—
44′	—	0,6182	0,6198
56′	—	0,6040	0,6122
68′	—	0,5984	0,6048
80′	—	0,5972	0,6007

Alle diese Beobachtungen zeigen, dass bei den zu den Nichtleitern gerechneten Flüssigkeiten Influenzirung stattfindet, welche von der Influenz auf Leiter sich dadurch unterscheidet, dass sie eine längere Zeit gebraucht. Ebenso wie die Influenz zu ihrer Entwicklung Zeit gebraucht, ebenso zu ihrem Verschwinden, wie sich daraus ergibt, dass sich deutliche Rückstände beobachten lassen. So z. B. ergab sich bei der Reihe I des Terpentinöls, als die Platte

nach Beendigung des Influenzversuches und nach Messung des Potentials der frei schwebenden Platte wieder über die Flüssigkeit gebracht und dann entladen wurde, dass der Rückstand noch 0,2188 der Ladung betrug.

5.

Die im vorigen § mitgetheilten Beobachtungen, besonders die Beobachtungen am Schwefelkohlenstoff, machen es wahrscheinlich, dass in Bezug auf Influenz zwischen leitenden und nichtleitenden Flüssigkeiten nur ein gradueller Unterschied besteht, dass nach hinreichend langer Zeit eine ganz ebensolche Vertheilung in den nichtleitenden Flüssigkeiten stattfindet, wie in den leitenden sofort. Ist das der Fall, so muss in dünnen Schichten der Flüssigkeiten die Influenz rascher erfolgen, wenn man die untere Fläche der Flüssigkeit zur Erde ableitet. Ich habe deshalb bei andern Versuchen die Bodenfläche der Flüssigkeitsplatte durch eine Metallplatte ersetzt, welche durch einen Draht mit der Erde in leitende Verbindung gesetzt war.

Dass in so dünnen Schichten die nichtleitenden Elüssigkeiten die Elektricität auf zwei sie begrenzenden Metallplatten nicht getrennt erhalten kann, ist bekannt; auch die bestisolirende der von mir angewandten Flüssigkeiten entlud die obere Platte momentan, wenn dieselbe so tief herabgelassen wurde, dass sie direkt mit der Flüssigkeit in Berührung kam und in der ganzen Ausdehnung der untern Fläche von der Flüssigkeit berührt wurde. Es wurde z. B. das mit dem Metallboden versehene Gefäss mit Petroleum gefüllt, so weit, dass es mit starker Wölbung über den Rand des Gefässes stand, und dann die geladene Platte so weit herabgelassen, dass sie die Flüssigkeit, nicht aber den Rand des Gefässes berührte. Nach 10″ war dann an der Nadel des Elektometers keine Ablenkung mehr zu erkennen. Ertheilte man der Platte, während sie das Petroleum

berührte, eine Ladung, so konnte man die Nadel des Elektrometers nur wenige Grade ablenken; dieselbe verschwand in wenigen Sekunden, so rasch, dass man die Abnahme der Ladung nicht messend verfolgen konnte.

Wurde dagegen die geladene Platte durch einen Draht mit der Flüssigkeit leitend verbunden, so konnte man ihr, allerdings nickt starke, Ladungen ertheilen, und dieselben verschwanden nur allmählich, wie unter andern folgende Beobachtungen mit Terpentinöl und Petroleum zeigten.

Terpentinöl.		Petroleum.	
Zeit	Ablenkung der Nadel im Elektrometer	Zeit	Ablenkung der Nadel im Elektrometer
0″	5°	0″	9° 20′
20″	3° 6′	24″	6° 20′
40″	2°	46″	5° 28′
60″	1°	70″	5° 5′
		101″	4° 37′
		134″	4° 10′
		166″	3° 46′
		196″	3° 30′
		262″	3°

Darnach leitet Petroleum weniger noch als das Terpentinöl, bei ersterm war in 262″ die Ladung der Platte nur von 0,4027 auf 0,2287, also nicht auf die Hälfte, zurückgegangen.

Die Influenz erfolgte nun in der That in ähnlicher Schnelligkeit, wie die Leitung durch den ganzen Querschnitt der Flüssigkeit, wie das zu erwarten ist, da dieselbe sich ebenfalls auf den ganzen Querschnitt nahezu gleichmässig erstreckt. Bei Füllung des Apparates mit Schwefelkohlenstoff, Terpentinöl und Olivenöl nahm das Potential in einer bei meinen Versuchen nicht mehr messbaren Zeit denselben Werth an, wie wenn die influenzirende Platte

über einer leitenden Flüssigkeit schwebte, bei der Füllung mit Petroleum war dieser Werth nach einer Minute erreicht.

Folgende Beobachtungsreihen mögen dafür als Beleg dienen.

Werthe des Potentials der influenzirenden Platte.

Zeit	Schwefelkohlenstoff	Terpentinöl	Olivenöl	Petroleum	
0′	1	1	1	1	1
— 20″	—	0,3922	0,4068	0,4388	0,4408
— 40″	0,4039	0,3922	0,4094	0,4013	0,3972
1′	0,4010	0,3922	0,4100	0,3937	0,3908
2′	0,3988	0,3922	0,4166	0,3937	0,3908

Die Unterschiede in den zuletzt erreichten Werthen rühren von kleinen Niveauunterschieden der Flüssigkeitsplatten her. Bei dem Versuche mit dem Olivenöl steigt der Werth, weil während der Beobachtung das Oel etwas herabsank. Bei letzterm war es überhaupt schwierig, das Niveau genau richtig zu erhalten, obwohl bei diesen Versuchen zwischen dem Einfülltrichter und der Flüssigkeitsplatte nur eine Glasröhre von nicht ein Meter Länge war. Ich erhielt deshalb dort auch sehr, eber durchaus unregelmässig, schwankende Werthe.

Dass die nichtleitenden Flüssigkeiten in diesen dünnen Schichten ebenso influenzirt werden, wie leitende, das kann man auch sehr hübsch erkennen, wenn man zunächst die influenzirende Platte auf das leere mit dem Metallboden versehene Gefäss herablässt, und dann durch Einfüllen in den Trichter allmählich die Flüssigkeit in das Gefäss hineinsteigen lässt. Sowie die Flüssigkeit in dem Gefässe emporsteigt, geht die Nadel des Elektrometers zurück, gerade wie wenn die abgeleitete der influenzirenden Metallplatte genähert würde. Das Potential der influenzirenden

Platte über dem leeren Gefäss war, auf jenes der isolirt schwebenden Platte als Einheit bezogen, gleich 0,7535; bei einem Versuche mit Terpentinöl, der in dieser Art ausgeführt war, ging es so erst langsamer, dann rascher herab auf 0,3825, als das Oel ziemlich stark gewölbt stand; bei andern Versuchen wurde der Werth 0,3955, 0,3930, 0,4013, je nachdem das Niveau ein klein wenig höher oder tiefer war.

6.

An die Beobachtungen über die Influenz auf Flüssigkeiten habe ich solche über die Influenz auf feste Isolatoren geschlossen. Ich habe dieselben allerdings noch nicht zu Ende führen können, und muss mich deshalb darauf beschränken, einige vorläufige Resultate mitzutheilen, welche die Influenz auf zwei Schellackplatten betreffen, deren die eine eine Dicke von 8 mm., die andere von 25,5 mm. besass. Die Platten waren gegossen, dann sorgfältig auf der Drehbank abgedreht und polirt. Dieselben wurden bei diesen Versuchen auf den obern Rand des Glasgefässes gelegt oder auf eine auf diesem Rande liegende Metallplatte, welche zur Erde abgeleitet war. Die influenzirende Platte wurde dann stets bis auf dieselbe Entfernung von 2,94 mm. von der Platte herabgelassen, und der Gang des Potentials der influenzirenden Platte in derselben Weise beobachtet, wie bei den Flüssigkeiten.

Die folgenden beiden Beobachtungsreihen mit der dünnen Schellackplatte wurden bei sehr verschiedenem Feuchtigkeitszustande der Luft angestellt, bei der ersten Reihe nahm der Logarithmus des Potentials, während die leitende Platte über der Schellackplatte hing, in der Minute um 0,000143, bei der zweiten Reihe um 0,00928 ab. Nichts destoweniger stimmen die gleichen Zeiten entsprechenden Werthe des Potentials recht gut überein.

Schellackplatte 8 mm.

Zeit	Werthe des Potentials der influenzirenden Platte		Mittel	
0′	1	1	1	
— 20″	0,8922	0,8784	0,8853	= 1 — 0,1147
— 40″	0,8729	0,8638	0,8687	0,1313
1′ —	0,8619	0,8515	0,8567	0.1433
2′ —	0,8368	0,8286	0,8327	0,1673
3′ —	0,8189	0,8137	0,8163	0,1831
4′ —	0,8056	0,8000	0,8028	0,1972
6′ —	0,7858	0,7787	0,7827	0,2173
8′ —	0,7704	0,7628	0,7666	0,2334
18′ —	0,7341	0,7388	0,7365	0,2635
28′ —	0,7202	0,7036	0,7119	0,2881
38′ —	0,7123	0,7062	0,7093	0,2907
60′ —	0,7226	—	0,7226	0,2774
80′ —	0,7118	—	0,7118	0,2882

Wie man sieht, wächst hier die Influenz ganz stetig bis zur 28. Minute, von da ab behält das Potential einen constanten Werth, ein Beweis, dass die Influenz in der Platte constant geworden ist.

In ganz gleicher Weise wurde die Beobachtung geführt, als die Schellackplatte auf der abgeleiteten Metallplatte lag. Die beiden folgenden Reihen sind unter ähnlich verschiedenen Umständen erhalten, wie die beiden vorhergehenden, die erste bei trockenem, die letzte bei feuchtem Wetter, an demselben Tage, an welchem die zweite der oben mitgetheilten Reihen erhalten war. Die in den drei ersten Columnen angeführten Zahlen geben die Potentialwerthe der influenzirenden Platte, auf jenen als Einheit bezogen, welchen die Platte besitzt, wenn sie ohne Zwischenlagerung der Schellackplatte der ableitenden Platte in derselben Entfernung gegenüber hing.

Schellackplatte 8 mm. auf abgeleitetem Metall.

Zeit	Werthe des Potentials der influenzirenden Platte		Mittel	
0′	1	1	1	
— 20″	0,7216	0,7405	0,7311 =	1 — 0,2689
— 40″	0,7189	0,7393	0,7286	0,2714
1′ —	0,7121	0,7383	0,7252	0,2748
2′ —	0,7087	0,7318	0,7202	0,2798
3′ —	0,7060	0,7294	0,7177	0,2822
4′ —	0,7030	0,7290	0,7160	0,2840
6′ —	0,6985	0,7215	0,7100	0,2900
8′ —	0,6935	0,7176	0,7055	0,2945
18′ —	0,6871	0,6899	0,6882	0,3118
28′ —	0,6817	0,6779	0,6798 }	
38′ —	0,6817	—	0,6817 }	0,3197
48′ —	0,6810	—	0,6810 }	

Wie man sieht, wächst auch hier die Influenz auf die Schellackplatte stetig bis etwa zur 30. Minute, aber der Gang der Influenz ist ein ganz anderer, als bei der vorigen Anordnung, im ersten Moment ist die Wirkung eine viel stärkere und die Zunahme ist dann eine viel geringere, als wenn die untere Seite der influenzirten Schellackplatte nicht abgeleitet ist. Am deutlichsten zeigt das die letzte Columne in beiden Tabellen. Die Zahlen sind dem Werthe des Potentials der im Schellack influenzirten Elektricität auf der influenzirenden Platte proportional. Denn ist das Potential auf der influenzirenden Platte bei Abwesenheit des Schellacks gleich V, der Werth des Potentials der im Schellack influenzirten Elektricität auf der influenzirenden Platte gleich M, so ist das auf der Platte beobachtete Potential

$$V + M = V\ (1 - a)$$

$$M = - a \,.\, V\,,\ \frac{M}{V} = - a.$$

Die folgende Tabelle stellt die Werthe a, wenn die untere Fläche der Schellackplatte nicht abgeleitet ist, a_1, wenn sie abgeleitet ist, und die Quotienten $\frac{a}{a_1}$ zusammen.

Zeit	a	a_1	$\frac{a}{a_1}$
0′	0	0	
— 20″	0,1147	0,2689	0,4265
— 40″	0,1313	0,2714	0,4837
1′ —	0,1433	0,2748	0,5214
2′ —	0,1673	0,2798	0,5980
3′ —	0,1836	0,2822	0,6506
4′ —	0,1972	0,2840	0,6904
6′ —	0,2173	0,2900	0,7500
8′ —	0,2334	0,2945	0,7925
18′ —	0,2635	0,3118	0,8451
28′ —	0,2877	0,3197	0,9000 Mittel der nach der 28.′ beobachteten Werthe.

Wie man sieht, nähert sich das Potential der in der nicht abgeleiteten Platte influenzirten Elektricität immer mehr dem Werthe der in der abgeleiteten Platte influenzirten, ohne dasselbe jedoch ganz zu erreichen.

Bei der zweiten, 25,5 mm. dicken Schellackplatte fand sich der Gang des Potentials der influenzirenden Platte abhängig von der Oberflächenbeschaffenheit des Schellacks, bei feuchtem Wetter nahm derselbe entschieden rascher ab als bei trocknem Wetter, und zwar zeigte sich der Einfluss ganz gleich bei abgeleiteter, wie bei nicht abgeleiteter unterer Fläche; vielleicht ist es auch eine durch längeres Liegen veranlasste Aenderung des Schellacks, welche diesen verschiedenen Gang der Influenz bewirkte, indem die Beobachtungen bei trocknem Wetter mit der ganz frisch bereiteten Schellackplatte angestellt sind, während die andern einige Wochen später gemacht sind.

Folgende Tabelle enthält die an der frischen Schellackplatte bei trocknem Wetter gefundenen Werthe $\frac{M}{V} = a$ für die unten nicht abgeleitete und a_1 für die abgeleitete Platte, sowie die Quotienten $\frac{a}{a_1}$.

Schellackplatte 25,5 mm. dick.

Zeit	isolirt	abgeleitet			
	a	a_1	a_1	Mittel a_1	$\frac{a}{a_1}$
0′	0	0	0	0	0
— 20″	0,0826	—	0,2125	0,2125	0,3896
— 40″	0,0971	—	0,2126	0,2126	0,4567
1′ —	0,1060	0,2283	0,2183	0,2233	0,4747
2′ —	0,1255	0,2396	0,2318	0,2357	0,5324
3′ —	0,1383	0,2442	0,2402	0,2422	0,5710
4′ —	0,1502	0,2496	0,2480	0,2488	0,6037
6′ —	0,1693	0,2589	0,2621	0,2605	0,6500
8′ —	0,1831	0,2683	0,2735	0,2709	0,6759
18′ —	—	0,2945	0,3240	0,3092	—
28′ —	—	0,3102	0,3360	0,3231	—
38′ —	—	0,3227	0,3465	0,3346	—
48′ —	—	0,3343	0,3590	0,3466	—
82′ —	0,3133	0,3552	0,3775	0,3663	0,8553
102′ —	0,3229	0,3617	0,3841	0,3729	0,8661

Die einige Wochen später bei feuchtem Wetter erhaltenen Werthe sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

Schellackplatte 25,5 mm. dick.

Zeit	isolirt		
	a	a	Mittel a
0′	0	0	0
— 20″	0,1090	0,1239	0,1164
— 40″	0,1238	0,1405	0,1321

Schellackplatte 25,5 mm. dick.

Zeit	isolirt		
	a	a	Mittel a
1′ —	0,1368	0,1529	0,1448
2′ —	0,1697	0,1809	0,1753
3′ —	0,1901	0,2014	0,1957
4′ —	0,2072	0,2161	0,2117
6′ —	0,2447	0,2455	0,2451
8′ —	0,2654	0,2718	0,2686
18′ —	0,3105	0,3199	0,3152
28′ —	6,3431	0,3478	0,3455
38′ —	0,3620	0,3675	0,3648
48′ —	0,3895	0,3692	0,3793
58′ —	—	0,3769	0,3769
68′ —	—	0,3816	0,3816
78′ —	—	0,3800	0,3800

abgeleitet			$\frac{a}{a_1}$
a_1	a_1	Mittel a_1	
0	0	0	0
0,2546	0,2528	0,2537	0,4588
0,2773	0,2668	0,2721	0,4855
0,2952	0,2812	0,2882	0,5002
0,3185	0,3095	0,3140	0,5582
0,3368	0,3199	0,3283	0,5961
0,3491	0,3307	0,3399	0,6228
0,3650	0,3512	0,3582	0,6831
0,3748	0,3610	0,3679	0,7301
0,3962	0,3816	0,3889	0,8105
0,4060	0,3955	0,4008	0,8620
0,4065	0,4062	0,4064	0,9016
—	0,4073	0,4073	0,9312
—	0,4099	0,4099	0,9197
—	0,4039	0,4039	0,9447
—	0,4051	0,4051	0,9382

Die Tabellen zeigen, dass auch hier das Potential der in der Schellackplatte influenzirten Elektricität stetig bis zu einer gewissen Grenze wächst, welche bei den Versuchen mit der frischen Schellackplatte nach 102 Minuten noch nicht, bei den spätern Versuchen nach etwa 60 Minuten erreicht ist. Der erreichte Grenzwerth des Potentials der influenzirten Elektricität ist hier bei der etwa dreifachen Dicke des Schellacks nicht unbeträchtlich höher als bei der dünnern Platte, und zwar sowohl bei der isolirten als abgeleiteten Platte. Die Quotienten $\frac{a}{a_1}$ haben im Wesentlichen denselben Verlauf, nur scheint der Werth derselben bei der dicken Platte etwas grösser zu werden, denn das Mittel der 4 letzten Werthe ist 0,9334, während bei der dünnen Platte nach der erreichten Constanz der Werth nur 0,900 wurde.

Das Potential der in dem Schellack influenzirten Elektricität erreicht übrigens weder in der dicken noch in der dünnen Platte den Werth, wie in den flüssigen Platten, er bleibt vielmehr in beiden Fällen ziemlich hinter demselben zurück.

Sobald es meine Zeit erlaubt, werde ich diese Versuche mit verschiedenen Isolatoren und Platten verschiedener Dicke fortsetzen, ich unterlasse es deshalb, auch jetzt noch weitere Schlüsse aus diesen Beobachtungen zu ziehen; nur will ich bemerken, dass mir der Gang des Potentials der im Schellack influenzirten Elektricität zu zeigen scheint, dass die festen Isolatoren ebenso wenig quantitativ von den Leitern verschieden sind, wie die flüssigen, besonders die mit der dicken Platte erhaltenen Werthe sprechen nicht dafür, dass man den Schellack als Dielektricum und die Zunahme des Potentials der in ihr influenzirten Elektricität als dielektrische Nachwirkung betrachten kann.

Der Classensecretär bespricht nachstehende von H. Baumhauer eingeschickte Abhandlung:

„Ueber die Aetzfiguren des Apatits und des Gypses."

I. Es ist schon früher erkannt worden, dass die Form der Aetzfiguren an Krystallen nicht nur von dem Krystallsystem der betreffenden Körper abhängt, sondern auch in nächster Beziehung zu deren besonderen krystallographischen Eigenthümlichkeiten steht. Die Eindrücke zeigen mikroskopisch gemäss ihrer ganzen Ausbildung den makroskopisch-holoëdrischen oder hemiëdrischen Charakter der betreffenden Krystalle. Ich will nur an zwei Fälle bei hemiëdrischen Körpern erinnern. Leydold wies nach, dass das Hauptrhomboëder des Quarzes nach dem Aetzen mit Flusssäure mit anders gelagerten Vertiefungen als das Gegenrhomboëder bedeckt ist, und dass die angeschliffene Basis nach dem Aetzen Eindrücke zeigt, welche aus dreiflächigen Ecken bestehen, an denen durch Combination mit Trapezoëdern rechts oder links gewundene Kanten auftreten. Auf den Würfel- und Oktaëderflächen des Eisenkieses beobachtete G. Rose nach dem Aetzen mit Königswasser pyritoëdrische Eindrücke, ja er glaubt sogar, es werde bei weiterem Studium noch möglich sein, zwischen den Aetzfiguren der positiven und negativen Flächen beim Eisenkies einen Unterschied zu finden.

Da nun die hemiëdrischen Körper schon als solche dem Mineralogen ein erhöhtes Interesse bieten, so beabsichtige ich, gerade sie vorzugsweise auf ihre Aetzfiguren

zu untersuchen und wählte diesmal den Apatit, welcher durch die ebenflächige Ausbildung seiner Krystalle, sowie durch seine leichte Angreifbarkeit durch Säuren ganz besonders dazu einlud.

Zu meinen Versuchen benutzte ich namentlich einen farblosen ziemlich grossen, mit glänzenden Flächen versehenen Krystall von Sulzbach (Knappenwand). An demselben beobachtete ich folgende Flächen:

$$\begin{aligned} P &= \infty a : \infty a : \infty a : c \ (0\,P) \\ M &= a : a : \infty a : \infty c \ (\infty P) \\ x &= a : a : \infty a : c \ (P) \\ s &= a : {}^1\!/_2 a : a : c \ (2\,P_2) \\ r &= 2a : 2a : \infty a : c \ ({}^1\!/_2\,P) \end{aligned}$$

ausserdem untergeordnet $z = {}^1\!/_2\,a : {}^1\!/_2\,a : \infty\,a : c \ (2\,P)$, $e = a : {}^1\!/_2\,a : a : \infty c \ (\infty P_2)$ sowie pyramidal hemiëdrisch $u = a : {}^1\!/_3\,a : {}^1\!/_2\,a : c \ (3\,P\,{}^3\!/_2)$ und $b = a : {}^1\!/_4\,a : {}^1\!/_3\,a : c \ (4\,P\,{}^4\!/_3)$. Unter dem Mikroskop liessen sich als ganz untergeordnete Abstumpfungen die Gegenflächen der hemiëdrischen Pyramiden erkennen.

Der beschriebene Krystall wurde nur einige Augenblicke der Einwirkung gelinde erwärmter Salzsäure ausgesetzt. Zuerst bedeckte sich die Basis mit Eindrücken, sie wurde leichter von der Säure angegriffen als die übrigen Flächen. Sämmtliche Flächen zeigten indess Aetzeindrücke, freilich von verschiedener Grösse und ungleich deutlicher Ausbildung. Näher untersucht habe ich $o\,P$, $\infty\,P$, P, $2\,P_2$ und $\infty\,P_2$.

1) Auf der Basis beobachtet man schon bei mässiger Vergrösserung sechsseitige Vertiefungen, welche einer hexagonalen Pyramide entsprechen. Dieselben sind meist von grosser Regelmässigkeit und Schärfe, so dass die geätzte und mit den Eindrücken übersäte Fläche unter dem Mikro-

skop einen hübschen Anblick gewährt. Die Vertiefungen sind weder auf eine Proto- noch auf eine Deuteropyramide zurückzuführen, sondern werden durch die Flächen einer Tritopyramide gebildet. Hiervon kann man sich leicht durch Vergleichung der Lage ihrer Kanten mit derjenigen der Combinationskanten o P/x oder o P/M überzeugen. Ob aber die Flächen der Eindrücke auf einen Hälftflächner des Ausdruckes a : $^1/_3$a : $^1/_2$a : mc (vielleicht u = a : $^1/_3$a : $^1/_2$a : c) oder a : $^1/_4$a : $^1/_3$a : mc (vielleicht b = a : $^1/_4$a : $^1/_3$a : c) oder auf noch eine andere Form zu beziehen sind, lässt sich bei so kleinen Objekten durch das blosse Augenmaass nicht sicher entscheiden. Man kann sich von der Richtigkeit dieser Bemerkung durch Betrachtung der Figur I leicht überzeugen. Es ist daselbst eine Projektion der wichtigsten am Krystall auftretenden Pyramiden auf die Basis gegeben. Ausserdem sind zwei Vertiefungen gezeichnet, wovon die mit 1 bezeichnete, deren Seiten mit den Projektionslinien von u parallel gehen, ihrer Stellung nach auf eine u analoge, die mit 2 bezeichnete, deren Seiten den Projektionslinien von b parallel sind, auf eine b entsprechende Tritopyramide zurückzuführen ist. Wie man sieht, erscheint der Unterschied in der Lage beider Vertiefungen unbedeutend, obschon ihre Begrenzungslinien mit der Kante o P/M die Winkel 19° 6′ (resp. 40° 54′) und 13° 54′ (resp. 46° 6′) bilden. Ist aber kein Objekt vorhanden, welches zur Vergleichung dienen kann, so ist es dem blossen Auge wohl unmöglich, die Lage einer solchen verhältnissmässig kleinen Vertiefung genau zu bestimmen. So viel lässt sich jedoch in unserem Falle leicht erkennen, dass die Tritopyramide, auf welche die Flächen der sechsseitigen Vertiefungen zurückzuführen sind, derselben Stellung angehört, wie die als Krystallflächen auftretenden Hauptflächen u und b.

2) Die auf $M = \infty P$ auftretenden Vertiefungen sind ebenfalls in Fig. I abgebildet, wo drei Flächen M in der Ebene der Basis um dieselbe gruppirt gezeichnet sind. Der Durchschnitt dieser Vertiefungen mit M zeigt die Form eines geraden Trapezes, welches seine kleinere Grundlinie an der Seite liegen hat, wo in dem nämlichen Sextanten die hemiëdrischen Hauptflächen u und b auftreten. Die Vertiefungen werden von zwei bis drei Prismen- und zwei Pyramidenflächen gebildet, erstere sind in der Figur mit α, β, δ, letztere mit γ bezeichnet. Die Prismenflächen α und β scheinen einem Tritoprisma, vielleicht $c = a : {}^1/_3 a : {}^1/_2 a : \infty c$ ($\infty P\, {}^3/_2$), anzugehören, denn die beiden Flächen sind ungleich gegen M geneigt, woher sie verschiedene Grösse besitzen. Häufig tritt noch eine abstumpfende Fläche δ hinzu, welche auf ∞P zurückzuführen ist. Der Durchschnitt der beiden Pyramidenflächen γ mit M geht der Kante s/M oder u/M nicht parallel, woraus folgt, dass jene Flächen weder auf die Deuteropyramide $s = 2P2$, welche dabei wegen des einseitigen Auftretens als Grenzform, d. h. als Gegentritopyramide, aufzufassen wäre, noch auf die dem nämlichen Sextanten angehörigen Gegenflächen der Tritopyramiden u oder b zurückzuführen sind. Sie entsprechen einer anderen Gegentritopyramide.

Häufig sind die Kanten der Vertiefungen auf M (s. Fig. I, ε) an einer Seite so stark abgerundet, dass nur die allgemeine Gestalt der Eindrücke erhalten bleibt. Aber selbst dann kann man über den pyramidal-hemiëdrischen Charakter der Formen nicht im Zweifel sein.

3) Die Vertiefungen auf $x = P$ zeichnen sich unvortheilhaft durch ihre geringe Grösse und wenig scharfe Ausbildung aus. Sie liegen zudem so dicht beisammen, dass es nur möglich ist, etwas Allgemeines über die Gestalt und Lage der einzelnen Eindrücke zu sagen. Dieselben

sind, wie es scheint, dreiseitig und liegen ihrer grössten Ausdehnung nach in einer Richtung, welche ungefähr mit der Kante zusammenfällt, die von x und der über der Hauptfläche u liegenden benachbarten s gebildet wird. Hieraus ergiebt sich schon, dass auch diese Vertiefungen mit dem hemiëdrischen Habitus des ganzen Krystalles in engem Zusammenhange stehen.

4) Auf $s = 2P2$ erscheinen unsymmetrische Vertiefungen, welche in Fig. II in ihrer verschiedenartigen Ausbildung wiedergegeben sind. In ihrer einfachsten Form (α) sind sie vierseitig und werden von vier verschiedenen Flächen gebildet. Der Durchschnitt der Fläche 1 (s. Fig. bei α) mit s geht parallel der Kante s/z, derjenige der Fläche 3 mit s parallel der Kante s/e, für 2 und 4 findet sich eine derartige einfache Beziehung nicht. Die Fläche 3 lässt sich wohl auf $e = \infty P2$ zurückführen. Die Fläche 1 könnte der Pyramide $z = 2P$ angehören, doch würde letztere dabei nur einseitig auftreten und somit als Tritopyramide (Grenzform $2Pn$, wobei $n = 1$) zu deuten sein. Es würde dann in unserer Figur 1 mit der rechts liegenden z übereinstimmen. Die mit 2 und 4 bezeichneten Flächen der Vertiefungen scheinen zwei Gegentritopyramiden anzugehören. Oft wird die Kante 1/2 durch eine fünfte Fläche schief abgestumpft (s. β und γ); manchmal auch tritt an Stelle von 3 eine sanft gewölbte Fläche, oder diese Seite der Vertiefungen wird, wie bei γ, durch drei Flächen gebildet. Nicht selten endlich beobachtet man die weniger scharf ausgeprägte, mit gewölbten Flächen versehene Form δ.

5) Während die Deuteropyramide $2P2$, wie wir eben sahen, unsymmetrische Vertiefungen zeigt, beobachtete ich auf dem Deuteroprisma $e = \infty P2$ sehr kleine symmetrische

Aetzeindrücke. Dieselben sind vierseitig und ihr Durchschnitt mit e stellt ein in der Richtung der Hauptaxe verlängertes Rechteck dar. Die an den kürzeren Seiten liegenden Flächen dürften auf s, die an den längeren liegenden auf M zurückzuführen sein, da sie unter dem Mikroskop mit den genannten Flächen des Krystalles einzuspiegeln scheinen. Es ist möglich, wenn nicht wahrscheinlich, dass an diesen Vertiefungen untergeordnet auch noch hemiëdrische Flächen auftreten, doch konnte ich solche nicht wahrnehmen. Die Eindrücke auf e, welche hinsichtlich ihrer Grösse weit hinter denen auf P, M und s zurückbleiben, sind in Fig. III abgebildet.

Die Aetzfiguren auf den Flächen $r = \frac{1}{2}P$, $z = 2P$ und $u = 3P\frac{2}{3}$ waren nicht so deutlich ausgebildet, dass sich eine nähere Beschreibung derselben verlohnte.

Aus den mitgetheilten Beobachtungen geht zunächst auf's Bestimmteste hervor, dass der Apatit in der That pyramidal-hemiëdrischer Natur ist, wenn auch von verschiedenen Forschern, wie G. vom Rath und Hessenberg, die Pyramide u an gewissen Krystallen von Pfitsch vollflächig beobachtet wurde und Quenstedt meint, es sei überhaupt auf die Hemiëdrie nur ein bedingtes Gewicht zu legen. Der Apatit schliesst sich in Bezug auf die Uebereinstimmung seiner Aetzfiguren mit seinem krystallographischen Charakter an den Quarz und den Pyrit an. Das Gesagte gilt indess nicht bloss von solchen Apatitkrystallen, an welchen hemiëdrische Flächen auftreten, sondern auch von solchen, die nur von holoëdrischen Flächen begrenzt werden. Um mich hiervon besonders zu überzeugen, ätzte ich Krystalle von der Fibbia am St. Gotthard, an welchen nur die Flächen oP und ∞P auftraten. Für ∞P konnte ich allerdings wegen ungünstiger Beschaffenheit der Flächen die Gestalt der Aetzeindrücke

nicht genau feststellen, auf oP aber waren die einer Tritopyramide angehörigen Vertiefungsgestalten auf's Schönste sichtbar.

Die Form, sowie die Gleichheit oder Ungleichheit der Aetzfiguren auf verschiedenen Flächen der Krystalle entspricht also nicht nur, wie ich schon oben bemerkte, dem Krystallsystem[1]) des betreffenden Körpers, sondern die Eindrücke geben auch ein Kriterium für die Hemiëdrie ab. Beim Apatit, desgleichen beim Quarz und Pyrit, genügt, wie wir sahen, schon die Prüfung einzelner heloëdrischer Flächen, um die Frage nach der Existenz und Art der Hemiëdrie zu entscheiden; in einzelnen Fällen hingegen mag eine allseitige Untersuchung der den Krystall begrenzenden Flächen, so auch der hemiëdrischen und ihre zugleich auftretenden Gegenflächen hierzu nothwendig sein[2]).

Als ein zweites Ergebniss dieser Arbeit glaube ich die Berechtigung ansehen zu dürfen, diejenigen Flächen des

---

1) Bei der Untersuchung einzelner Flächen, namentlich da, wo die Winkel eines weniger symmetrischen Krystalles nur wenig von denjenigen eines mehr symmetrischen abweichen, wird dies nur bei sehr genauer Beobachtung zu erkennen sein. So scheinen z. B. die Aetzeindrücke auf der Basis des gelben Blutlaugensalzes quadratisch zu sein, doch bemerkte K. Haushofer schon 1865, dass dieselben in den meisten Fällen einen rhomboidalen Charakter zeigen, was mit der später erkannten monoklinen Natur des genannten Salzes übereinstimmt. Für $M = a : \infty b : \infty c$ (mit fast rechtem ebenem Winkel) des Kaliumbichromates beschrieb ich früher (1870) rechts und links symmetrische Aetzfiguren, während eine erneute genaue Prüfung ergab, dass die Spitze der drei- bis fünfseitigen Vertiefungen, entsprechend dem triklinen Krystallsysteme, nicht genau senkrecht über deren Basis liegt.

2) So habe ich z. B. beim Aetzen der Basis und einzelner Säulenflächen des als sphenoidisch-hemiëdrisch betrachteten rhombischen Seignettesalzes (weinsaures Kali-Natron) keine Anzeichen von Hemiëdrie wahrgenommen. Ich halte es jedoch für wahrscheinlich, dass solche bei genauer Untersuchung der meist vollflächig auftretenden Pyramide, welche ich damals nicht ausführte, hervortreten werden.

Apatits, deren Aetzfiguren nach rechts und links unsymmetrisch sind, die also dem Lösungsmittel nach diesen beiden Richtungen ungleichen Widerstand leisten, nicht als wirklich holoëdrische, sondern als hemiëdrische, resp. Grenzformen, zu betrachten. Solche Flächen wären namentlich M, x und s. M wäre ein Tritoprisma $\infty P n$, wo $n = 1$; x eine Tritopyramide $P n$, ebenfalls mit $n = 1$; s eine solche $2 P n$, wo $n = 2$.

Selbst die Basis zeigt gemäss ihrer Aetzeindrücke einen hemiëdrischen Charakter. Dem entsprechend kann sie als eine Tritopyramide $m P n$ gedeutet werden, bei welcher $m = o$ ist.

II. Als ich Spaltungsstücke von Gyps mit den drei Flächen $p = \infty a : b : \infty c = \infty \grave{P} \infty$ (blättriger Bruch), $M = a : \infty b : \infty c = \infty \bar{P} \infty$ (muscheliger Bruch) und $T = a' : \infty b : c = \bar{P} \infty$ oder $n = a' : b : c = P$ (fasriger Bruch) einige Augenblicke in concentrirter Kalilauge erwärmte und hierauf durch Eintauchen in Salzsäure von der durch die Einwirkung des Kalis entstandenen dünnen Kalkkruste reinigte, fand ich, dass sich die einzelnen Flächen mit Aetzfiguren bedeckt hatten, welche auf p bei deutlicher Ausbildung eine aussergewöhnliche Grösse zeigten, während sie auf M und T verhältnissmässig klein waren. Die Vertiefungen auf p (Fig. IV, α, β) sind vierseitig und ihre Flächen fein gestreift; der Durchschnitt der Eindrücke mit p hat die Form eines Rhomboids, dessen längere Seite der Kante p/M und dessen kürzere Seite der Kante p/l parallel geht. Die Winkel dieses Rhomboids betragen also $127^0\ 44'$ und $52^0\ 16'$. Demgemäss kommen den Flächen, welche die Vertiefungen bilden, die Ausdrücke $a : xb : \infty c$ und $a : yb : c$ zu, worin x und y unbekannt sind. Aus der Gestalt der Eindrücke ersieht man jedoch, dass Winkel a/a' (Fig. IV, β) stumpfer ist als Winkel b/b', woraus folgt, dass x grösser als y sein muss. Zur Orientirung ist in Fig. IV bei γ

die Lage der am Gyps gewöhnlich auftretenden Flächen p, f und l gegen die Blätterbrüche T und M durch punktirte Linien angedeutet. Die Flächen M erscheinen nach dem Aetzen mit äusserst feinen, dicht neben einander liegenden Furchen (Streifen) bedeckt, welche parallel der Kante M/p gehen. Am undeutlichsten sind die auf dem unebenen Blätterbruch T auftretenden Eindrücke, doch lässt sich erkennen, dass auch sie vorzugsweise nach einer Richtung, parallel der Kante T/p, ausgedehnt sind.

Herr Hermann v. Schlagintweit-Sakünlünski meldet

„Einsendung eines Geschenkes von Herrn Dr. Armin Wittstein",

und verbindet damit

„Angaben zur Characteristik der Kru-Neger",

wie folgt:

(Mit 1 Tafel, in photographischem Pressendrucke ausgeführt, S. 187.)

Die vorliegenden ethnographischen Gegenstände wurden mir, nebst Schreiben des Einsenders, von Herrn Dr. Armin Wittstein zugestellt, welcher dieselben der k. b. Akademie der Wissenschaften als Ehrengabe anbietet.

Sie sind gesammelt an 5 der bewohnten Haltestellen, welche die nach der Kerguelen-Insel entsandten Astronomen 1874 und 1875 auf ihren Seewegen berührten, und es befinden sich in der Reihe dieser Gegenstände auch solche, die — wie das arabische Gazellenhorn, noch mehr das malayische Messer — schon zwischen den Eingebornen als Werthobjecte eine nicht unbedeutende Entfernung von dem Orte ihrer Anfertigung erreicht hatten; andere, so das Monochord aus Südafrika, sind wegen der Art ihrer Ausführung sehr bemerkenswerth. Die Kerguelen-Insel selbst war unbewohnt gefunden worden und es zeigten sich auch keine Spuren irgend früherer Ansiedlung.

Einen Theil seiner Route bei der Hinreise hatte Dr. Wittstein jüngst in unserer geographischen Gesellschaft, am 16. Mai l. J., in einem Vortrage „Ueber die Inseln St. Jago und Ascension, sowie über die Neger-Republik Liberia", geschildert. In seinem Briefe schreibt er mir, d. d. München, 18. Mai 1875:

„Beifolgend erlaube ich mir, Ihnen eine kleine ethnographische Sammlung, die ich, als Mitglied der Deutschen Reichs-Expedition nach der Kerguelen-Insel zur Beobachtung des Venus-Vorüberganges am 9. December 1874, erworben, zu überreichen, mit dem ergebensten Ersuchen, dieselbe der Kgl. Bayerischen Akademie der Wissenschaften zu eventueller Einreihung in das Kgl. Bayerische ethnographische Museum gefälligst vorlegen zu wollen.

Gestatten Sie mir, im Folgenden die einzelnen Gegenstände, die ich zu diesem Zwecke mit Nummern versehen habe, hier aufzuzählen und damit in Kürze erläuternde Bemerkungen über dieselben zu verbinden.

A. Von der Insel St. Jago.

Nr. I. Geschnitzte Cocosnuss-Schaale aus Porto Praya, der Hafenstadt von St. Jago, einer der Cap Verde'schen Inseln. Solche Schaalen sind wohl das einzige Product des Kunstfleisses der dortigen Neger; dieses Exemplar besteht, wie schon der Farbenunterschied erkennen lässt, aus zwei verschiedenen Schaalen. Ueber etwaige Bestimmung derselben zu besonderer Verwendung ist mir nichts bekannt geworden.

B. Geräthe der Bewohner der Neger-Republik Liberia.

Nr. II. Wurfspiess der Kru-Neger, bei Monrovia, der Hauptstadt der Negerrepublik Liberia, von einem Angehörigen dieses Stammes erhalten. Die Krus finden sich von Freetown bis zum Busen von Benin ver-

breitet. Der Wurfspiess dient sowohl als Jagd-, wie als Kriegs-Waffe; der umgewickelte Strick verleiht der Spitze mehr Festigkeit. Ueber ein Drittheil des Spiesses ist mit einem eisernen Schuh versehen, der in einen kleinen, bei leichter Feldarbeit angewandten Spaten endigt.

Nr. III. Messer in Lederscheide, mit Gürtel zum Tragen desselben; solches ist im Gebrauche der Neger in Liberia, vorzugsweise ebenfalls bei Feldarbeit, z. B. bei Ananas-Anbau; ausserdem wird es auch als Waffe geführt.

C. Gegenstände aus der Kongo-Hafenstadt Punta da Lenha, am rechten Ufer des Kongo- oder Zaïre-Flusses.

Nr. IV. Tabaks-Pfeife einer Negerfrau, aus Punta da Lenha, von den dortigen Negern verfertigt. Fast alle Exemplare dieser Pfeifen gleichen sich vollkommen, nur ist bei manchen der Stiel etwas länger und mit Schnüren von Glasperlen umwunden. Ob den eingeritzten Figuren irgend eine Bedeutung beizulegen ist, kann ich nicht beurtheilen. Der Kopf endigt nach unten in zwei gefaltete Hände.

Nr. V. Musikinstrument der Kongo-Neger, aus Punta da Lenha. Ich erstand es von einer kleinen Negertruppe, die sich auf Kongo-Booten musicirend mit demselben unterhielt und an Land auch danach tanzte. Das Instrument wurde ähnlich wie unsere Guitarre gehandhabt, nur mit dem Unterschiede, dass es der Spieler mit dem Ende, wo sich das Schall-Loch befindet, gegen den Unterleib presst; es zeigen sich 5, wie mir scheint, aus Bastfasern bestehende Saiten. Im Innern des Kastens ist eine Anzahl Reserve-Saiten aufbewahrt

Nr. VI. Fetisch der Kongo-Neger, aus Punta da Lenha. Diese roh aus Holz geschnitzte, menschliche Figur scheint in der rechten Hand ein Trinkgefäss zu halten.

Dem Götzen war noch keine priesterliche Weihe gegeben worden; im entgegengesetzten Falle dürfte Erlangung eines solchen mit Lebensgefahr für den Sammler verbunden sein[1]).

D. Erwerbungen in Capstadt.

Nr. VII. Musikinstrument der Hottentotten mit Bogen. Den Hauptheil des nur mit einer einzigen Darmsaite versehenen Instrumentes bildet eine kugelförmige, mit einem Trommelfell überzogene Schaale, die wahrscheinlich einer Kürbis-Art angehört. Es wird vermittelst eines kleinen Bogens, in welchen Pferdehaare eingespannt sind, wie die Violine gespielt. Zum Rauhmachen der Haare des Bogens dient eine kleine Quantität Harz, das auf den kugelförmigen Theil aufgeklebt ist.

Nr. VIII. Assagai oder „Wurfspiess" der Hottentotten. Die mit ihrem Ansatze etwa 35 Centim. lange eiserne Spitze ist mit sogenannten Blutrinnen versehen; ihre Befestigung am Schafte, in den sie eingelassen, ist durch ein umgewickeltes Bastende, das auch noch mit irgend einem Harz überstrichen zu sein scheint, hergestellt. Verwendet wird die Lanze sowohl zur Jagd als zum Kriege.

Nr. IX und X. Zwei Assagais der Kaffern, zu Jagd- und Kriegszwecken dienend. Die Spitzen sind, ebenso wie bei Nr. VIII, mit Blutrinnen versehen und

1) „Als ein Analogon der rohen Eigenthümlichkeit der Kongos ist anzuführen, dass jeder Stamm eine sogenannte Kriegstrommel besitzt, die als ebenso heilig gilt, als die Fetische. Schon dieselbe zu beschädigen, ist von den schlimmsten Folgen begleitet und wird als Vorbedeutung eines bevorstehenden Unglückes im Kriege angesehen. Mitte Juli 1874, wenige Wochen vor unserer Ankunft, war ein Mann, der aus Versehen dieses heilige Instrument, ich weiss nicht welchen Stammes, zertrat, bald nach seiner That ermordet im Walde gefunden worden." (Aus Vortrag vom 14. Mai 1875.)

ragen mit ihren Ansätzen zum Theil in das Innere der Schäfte hinein, die bei beiden aus hohlen Rohrstämmen bestehen. Die Dauerhaftigkeit der Befestigung der Spitzen an den Schäften sichern Umwickelungen mit Lederlappen; bei Nr. IX kann man am Leder noch einige Haare sehen, bei Nr. X ist der Lappen mit einer harzigen Substanz überstrichen.

Nr. XI. Schürze einer Kafferfrau, nebst einem Halsbande und 2 Kniebändern.

Nr. XII. Von Kaffern verfertigter, hölzerner Löffel.

Nr. XIII. Gläserne Pfeilspitze eines Buschmanns, von Herrn Dr. Bleek in Capstadt zum Geschenke erhalten.

Nr. XIV. Haarprobe von einem Buschmann, ebenfalls Geschenk des Herrn Dr. Bleek.

Nr. XV. Malayisches Messer in hölzerner Scheide, in Capstadt gekauft. Griff und Scheide, beide aus Holz, sind mit einer Fischhaut überzogen. Die Scheide trägt am oberen Ende einen Silberbeschlag, der im Vergleich mit den übrigen Theilen dieser Waffe von unerwartet guter Ausführung ist.

Nach einer Lederschlinge zu urtheilen, die als Anhänge-Vorrichtung dient, sowie nach der auf der Seite mit der Schlinge stärkeren Abnützung der Scheide, wurde das Messer so getragen, dass seine Schneide nach aufwärts gerichtet war. Auf der der Lederschlinge entgegengesetzten Seite der Scheide finden sich Spuren malayischer Buchstaben.

E. Ankauf in der Hafenstadt Aden.

Nr. XVI. Gazellen-Horn mit Griff, von arabischen Bootführern in Aden erstanden. Das Horn, wie ich glaube, ist künstlich zugespitzt. Der Griff ist aus Holz und

in das Horn eingelassen. Aus dem Innern Arabiens nach dem Hafen gebracht. — Bestimmte Angaben über die Verwendung konnte ich nicht erhalten. Die Form lässt auf Führung als Parade-Waffe schliessen.“ —

(Herr Professor von Kobell spricht als Classensecretär den verbindlichsten Dank für Herrn Dr. Wittstein's sehr schätzenswerthen Beitrag zur ethnographischen Sammlung des Staates aus.)

Zu Beobachtungen über Kru-Neger hatte sich auch mir Gelegenheit geboten und ich war in der Lage, dieselbe auch zu Messungen und plastischen Abformungen benützen zu können.

Mein Zusammentreffen mit Krus war ein ganz unerwartetes; ich begegnete deren 1857, als ich gleichzeitig mit meinem Bruder Robert aus Indien nach Europa zurückkehrte, zu Áden. Diese Krus waren demnach durch die ganze Breite Afrikas von ihrer Heimath getrennt; und sie waren zu Áden nach lange währender Umschiffung der Südspitze Afrikas als Matrosen eines Handelsschiffes eingeborner Kaufleute eingetroffen. Als Schiffsleute sind die Krus, wegen ihres ungemein kräftigen Körperbaus und ihrer Widerstandsfähigkeit gegen tropisches Klima, in Afrika sehr gesucht, obgleich ihnen noch viel von jener Energie fehlt, die vom Europäer zu erwarten ist, so lange dieser in einem ihm nicht gar zu ungünstigen Klima beschäftigt ist [2]).

2) Gleiches sagte Dr. Wittstein auch über ihre Leistung in der Feldarbeit: „Sobald die Kru-Neger glauben, genug verdient zu haben, ziehen sie sich ins Innere zurück; über ihren Character wurde zu Monrovia eben nicht allzuviel Gutes berichtet.“

Unter den Negern aber sind die Krus in jeder Beziehung noch als zu den besseren gehörend zu bezeichnen.

Die Krus dieses Schiffes waren, mit Ausnahme des Kapitäns selbst, sehr jung; dieser war etwas über 40, von den anderen wohl keiner viel über 25 Jahre alt.

Es gelang, wenigstens 3 der Matrosen zu bewegen, sich messen und abformen zu lassen. Zwei konnte ich dabei wählen, die ganz normal entwickelt waren; der eine, Namens Dáko, war 21, der andere, Namens Áureh, 25 Jahre alt; aber der dritte, Namens Ngíma, war nur 18 Jahre alt und hatte zwar gut markirte Gesichtszüge, zeigte sich aber doch noch nicht ganz erwachsen; bei diesem habe ich desshalb, ohnehin von der Zeit sehr gedrängt, das Messen etwas weniger ausführlich vorgenommen, als bei Dáko und bei Áureh. Sich abformen zu lassen, entschlossen sich die Leute stets sehr schwer, wegen des unangenehmen Gefühles bei Aufliegen und Erhärten des Gypses, auf das man sie sogar vorher aufmerksam machen musste, sollten sie ausharren. Ungestörtes Athmen lässt sich durch Einstecken von genügend festen Röhren in die Nase sichern, die aber am hinteren Ende stumpf oder weich sein müssen, wie nasses Papier, um nicht zum Niessen zu reizen. Das Abnehmen des Gypses ohne Adhäsion an Haaren oder an der Epidermis wird durch vorsichtiges Befetten und Einölen möglich gemacht. Menschen auf niedrer Bildungsstufe, wie diese, fanden meist auch das Gemessenwerden sehr belästigend, oder gar ominös zu deuten. Hier trat als neues Hinderniss die nöthig gewordene mehrfache Interpretation eines jeden Wortes der Erklärung hinzu. Sie wurde durch Hindostáni von dem aus Calcutta mich begleitenden Múnshi vermittelt, da dieser arabisch konnte und da wenigstens der Führer des Kru-Schiffes arabisch sprach.

Mein indischer Reisegefährte war ein Mussalmán aus Bengalen, Namens Sáyad Mohámmad Said, den ich mitge-

nommen hatte, um möglichst eingehend die Beurtheilung der Schreibweise indischer Namen in Geographie und Völkerkunde durchführen zu kōnnen[3]). Bengáli und Hindostáni war ihm in Schrift und Sprache gleich geläufig, er konnte arabisch und persisch, und wusste auch manche Formen indischer Dialecte recht gut zu beurtheilen; aber wissenschaftliche Basis im Sinne europäischer Bildung fehlte ihm, wie fast immer den Eingebornen. Bei ihm wäre höhere Leistungsfähigkeit um so weniger zu erwarten gewesen, da er bei der Abreise aus Indien noch keine europäische Sprache konnte. Während seines Aufenthaltes in Berlin lernte er eine solche, und zwar, in Rücksicht auf spätere Verwendung in indischem Dienste, nicht deutsch, sondern englisch.

Die Veranlassung zu Herstellung plastischer Raçentypen, die ich in Aden fand, war die letzte auf der indischen Reise; jene Krus bildeten dabei von selbst, als Object des Vergleiches, sehr gut auch Schluss des Ganzen, im Cataloge bezeichnet mit Nr. 273, 274 und 275. Ausser dem Vorderkopfe wurde von zweien, Nr. 273 und 275, die eine Hand, von einem, Nr. 275, ein Fuss abgeformt (von den Extremitäten, wie stets, die rechten).

Insoferne die Liste der Abformungen auch kurzen Ueberblick über die Raçen der Bevölkerung Indiens bietet, sei hier eine allgemeine Zusammenstellung aus dem Detail-Cataloge über Indien und Nachbarländer noch beigefügt;

---

3) Die Details des Geographical Glossary habe ich gegeben in unseren „Results of a scientific Mission to India and High-Asia; Vol. III, part. II. Leipzig Brockhaus, London Trübner, 1863.“ Bei der Bearbeitung des ethnographischen Bandes wird sich aufs Neue Veranlassung bieten, sprachliche Daten vergleichend zu prüfen. —

Die Transscription ist erläutert „Results, III, p. 148—160“; hier sei nur speciell erwähnt, als abweichend vom Deutschen: ch = tsch; j = dsch; sh = sch; z = weiches s Auf jedem mehrsilbigen Worte ist Accent angegeben.

die Zahlen mit Sternchen, in Klammern, bedeuten die Frauen unter den Individuen der ganzen betreffenden Gruppe.

Bráhmans	14 (2*)
Rajpúts, reine Raçe	5
Himálaya-Rajpúts	74 (20*)
Bais (Váisias)	5 (1*)
Súdras	12 (4*)
Vereinzelte Hindú-Stämme	6
Aboriginer	26
Mussalmáns, Indien u. Hochasien	54 (2*)
Tibeter: Buddhisten	32 (9*)
Tibeter: Mussalmáns	24
Turks aus Central-Asien	10
Fremde Raçen, in Indien ansässig	9
Neger (1 Sídi, 3 Krus)	4 [4])

Wie ich jüngst vernommen, hat im März dieses Jahres der Afrika-Reisende J. M. Hildebrandt, auf Veranlassung

---

4) Aus meinem Verzeichniss der Publicationen, in dem für das Jahr 1875 publicirten „Almanach der k. b. Akademie der Wissenschaften, S. 225 bis 269", ist in Betreff der plastischen ethnographischen Raçentypen in Metall und in Gyps, die im Buchhandel erschienen sind, zu nennen:

1. Collection etc. from India and High-Asia, Verlag von J. A. Barth, Leipzig, 1858. Vorderköpfe 275, Hände 30, Füsse 7.

2. Afrikanische Raçentypen, von meinem Bruder Eduard, aus Marokko. Verlag von J. A. Barth, Leipzig, 1875. Vorderköpfe 26 und für 5 davon auch Hinterkopf und Büste, Hände 9, Füsse 5. (Publication vorbereitet.)

3. Indianer-Raçentypen aus Amerika. Von meinem Bruder Robert, Verlag von Ed. Heinr. Mayer, Cöln und Leipzig, 1870. Vorderköpfe 9.

Die Angaben über Preise der ganzen Reihen und einzelner Gruppen sind in unseren „Prospecten" erläutert. Ganze Reihen, in Metall-Ausgabe, sind zu London, Paris, St. Petersburg, sowie zu Calcutta und Madrás aufgestellt, kleinere Gruppen in zahlreichen anderen Museen.

Zu H. v. Schlagintweit-Sakünlünski's Charakteristik der Kru-Neger.



Plastisches Original in Metall; red. auf $^{4}/_{10}$ natürl. Grösse.

Sitz.-Ber. d. k. b. Ak. d. W. II. Cl. 1875. Heft 2.

Unveränderl. photogr. Pressendruck von J. B. Obernetter, München.

von Prof. Virchow, ebenfalls Gypsabgüsse zu Áden gemacht; es hatte ihn dort der Astronom Prof. H. Vogel begegnet, bei seiner Rückkehr von der Beobachtung des Venus-Durchganges auf den Nikobaren-Inseln. Ueber das Eintreffen der Arbeit Hildebrandt's in Europa, oder über die Individuen, die er sich wählen konnte, ist mir Näheres noch nicht bekannt. Da die plastische Abformung des Vorderkopfes, wenn sie überdiess mit Messung der übrigen Theile des Kopfes verbunden ist, die natürlichen Verhältnisse am lebenden Menschen so gut fixirt, und an den Gesichtstheilen auch manches noch zu untersuchen erlaubt, was erst während der vergleichenden Bearbeitung als etwa characteristisch sich bietet, ist neues Material um so schätzenswerther. Ich wüsste nicht, dass seit unseren eigenen Abformungen das gleiche Verfahren in fernen Gebieten bisher wiederholt wurde, obwohl wir in Verbindung mit der Publication der Raçentypen die an sich einfache Art der Ausführung mehrmals zu besprechen Veranlassung hatten.

Aus der Gruppe der Krus befindet sich einer auch im k. b. ethnographischen Museum, in welches eine Reihe von 80 Individuen unserer Raçentypen, in Metall, aufgenommen ist. Herr Conservator Professor Wagner erlaubte mir, denselben heute zur Vorlage zu bringen, und dieser ist es auch, welcher auf der beigefügten Tafel, gleichfalls in ganz mechanischer Wiedergabe der Formen, in photographischem Pressendrucke ausgeführt ist[5]). Ich wählte dabei Reduction auf $^4/_{10}$ des Originales, da diese auf dem gegebenen Formate die grössten Dimensionen noch zu bieten erlaubte.

---

5) In dem zu Band VIII der „Results" gehörenden Theile des Atlas werden von der ganzen Reihe der Raçentypen die Vorderköpfe in solchen Abbildungen gebracht werden.

Zugleich habe ich in die Sitzung von diesem und den beiden anderen Kru-Negern die entsprechenden Blätter der linearen Zeichnungen vorgelegt, wie deren für die ganze Reihe der plastischen Reproductionen gemacht sind. Es sind auf denselben auch einige Vertical- und Quer-Linien gezogen, um bei den Gruppen die Raçen-Definition und bei den Individuen die Beurtheilung der mehr oder weniger unsymmetrischen Gestaltung zu erleichtern. Für alle Theile des Kopfes, welche direct gemessen wurden, sind in der Zeichnung die Formen auf die erhaltenen Zahlen-Werthe basirt.

Zur Vervollständigung habe ich noch Photographieen von Krus aus Liberia beigefügt, welche ich von Dr. Wittstein erhalten habe; sie sind ausgeführt worden von Dr. Weinecke, einem seiner wissenschaftlichen Gefährten.

Da es sehr schwierig ist, bei solch rohen Stämmen ruhige Stellung der Gesichtszüge geboten zu erhalten, wenn sie nicht, wie beim Abformen, durch die Art des Abbildens selbst gesichert ist, beschränkt sich nach Photographieen gewöhnlicher Art die Beurtheilung mehr auf die Gestalt des Körpers im allgemeinen; für die Gesichtszüge ist überdiess in diesen Kru-Bildern, wie meist bei Photographieen, die Reduction schon zu bedeutend, hier wenig über 1 Centim. Länge für den Vorderkopf bietend, um alle Einzelheiten mit der nöthigen Bestimmtheit erkennen zu lassen.

Ueber das Verfahren, das von uns beim Ausführen der Messungen[6]) angewendet wurde, um mit Genauigkeit zu begrenzen und auf den Maassstab zu übertragen, ist, in Kürze, nur Folgendes zu erwähnen.

---

6) Ausser den hier besprochenen Messungen und plastischen Abformungen enthält unser speciell anthropologisches Material 32 ganze Skelette und noch 83 Schädel.

Zum Bestimmen der Dimensionen des Kopfes nahmen wir einen Metallzirkel, dessen beide Arme, um dazwischen sich stellende Prominenzen nicht zu berühren, nur im oberen Drittel geradlinig waren, und von dort bis zur Spitze nach aussen gebogen. Bei Uebertragen der Spitzendistanz auf den geradlinigen Maassstab wurde der eine Arm des Zirkels gegen einen peripherisch gekrümmten, am anderen Arme befestigten Metallstreifen angepresst. Dieses geschah gewöhnlich durch Festhalten mit den Fingern, oder, wenn besondere Vorsicht nothwendig war, durch eine Klemmschraube. Um den am Kopfe zu messenden Dimensionen zu genügen ohne zu weit geöffnet werden zu müssen, fand ich Zirkel am besten, welche, geradlinig gedacht, Armlänge von 0·35 bis 0·4 Meter haben.

Auch am Rumpfe und an den Extremitäten wurden nur die als Umfang bezeichneten Messungen durch unmittelbares Anlegen eines Bandmaasses bestimmt, die übrigen in der Art, dass die Entfernung zwischen den beiden Endpunkten, durch Anklemmen zweier spitz zulaufender Stäbchen gegen eine linealähnliche Zwischenlage, fixirt und dann auf den geradlinigen Maassstab transferirt wurde.

Es hatte sich Gelegenheit gefunden, so wie hier, bisweilen auch etwas detaillirter noch, über 400 Individuen aus Indien und Hochasien, und 30 aus den Nachbarländern zu untersuchen.

Gewöhnlich ist auch noch mit Anwendung einer Federwaage „Gewicht des Körpers“ und „Muskelstärke“ bestimmt worden, letztere durch Ziehen an der Waage mit den Armen in der Bewegung des Bogenspannens, dann mit dem ganzen Körper in der Bewegung des Hebens von Lasten, wobei ein den Widerstand leistender Stock unter die Füsse gelegt war. Diesesmal war keine solche Waage in unserer Cajüte zur Hand gewesen; die beiden, die wir mit uns hatten, befanden sich, mit anderen unserer Instrumente verpackt, im Koffer-Raume des Dampfers.

Die Heimath der Krus ist der Südwest- und Süd-Rand des westlich vorstehenden, nördlichen Theiles von Afrika; sie haben sich der Küste entlang sehr weit ausgebreitet. Jene, die ich zu Áden traf, waren Bewohner Liberias, der Neger-Republik; sie leben auch dort als Raçe isolirt und meist auf die niedersten Arbeiten sich beschränkend. Krus als Sklaven giebt es dort nicht. Sklaverei unter diesem Namen kömmt überhaupt in jenem Freistaate nicht vor, wenn auch Niederdrücken einzelner Theile der Bevölkerung und Rohheit der Behandlung noch immer viel weiter geht, als man, nach schlimmsten Verhältnissen Europas urtheilend, ohne Autopsie in solch wilden Gebieten, es erwarten möchte.

Die herrschende, als Raçe verschiedene Negerbevölkerung Liberias ist jene der Vais; gewöhnlich ist Veys geschrieben, in einer etwas willkürlichen Weise, die allmählig im Verkehre sich fixirt hat.

Das Auftreten von Krus beginnt, Liberia bedeutend überschreitend, in Sierra Leone im Nordwesten Liberias, geht die Zahnküste entlang und reicht etwas mehr als 15 Grade weit gegen Osten.

Aehnlich den indischen Kastenzeichen haben diese Krus „Stamm-Marken". Bei jenen zu Áden war dieselbe ein bläulicher Streifen in der Mitte der Stirne. Dieser hatte gegen 4½ Centimeter Länge, am oberen Ende 1½, am unteren ¾ Centimeter Breite und reichte vertical vom Beginne der Haare bis in die Höhe der Augenbrauen herab; die seitlichen Ränder waren nicht ganz geradlinig, sondern leicht nach aussen gebogen.

Die Krus, welche Dr. Wittstein 1875 in den Umgebungen von Monrovia sah, hatten den Streifen auf der Stirne ebenso gestaltet, aber die Farbe war bei diesen schwarz, was sich auf der braunschwarzen Haut noch immer deutlich abhob; die Krus mit den schwarzen Streifen

hatten auch noch auf jeder Seite des Gesichtes einen Pfeil angemalt, „der von den Ohren nach den Augen zu läuft, und zwar so gestellt, dass die Spitzen gegen die Augen gekehrt sind." Schon das Tragen ungleicher Marken lässt als das Wahrscheinlichste Verschiedenheit der Stämme, wenn auch innerhalb gleicher Raçe, erwarten; ganz entscheidend wäre diess allein noch nicht. Nach langen Perioden haben sich selbst bei manchen indischen Kasten die Marken geändert, ohne dass Raçenmischung eingetreten war.

Bei den Krus des Negerschiffes zu Áden verband sich mit dieser Stirnmarke, als eine weitere Eigenthümlichkeit, dass sie die Form ihrer Zähne künstlich geändert hatten. Es waren nämlich bei ihnen die 4 Schneidezähne des Oberkiefers und des Unterkiefers zugefeilt, so dass dieselben ganz schmal, fast spitz endeten. Es machte dieses einen sehr unangenehmen Eindruck, der den Effect des Gesichtes beim Oeffnen der Lippen in unerwarteter Weise veränderte, und ihm ein entschieden thierisches Gepräge gab. Wie meinem Múnshi versichert wurde, sollen die Zähne dessenungeachtet bei diesen Stämmen sich gut erhalten; bei den Negern der Zahnküste, im östlichen Theile des oben angegebenen Gebietes, soll diess Feilen der Zähne ganz allgemein sein.

Eine Aenderung der F a r b e der Zähne, bei gesundem Email, hatte ich bei den Khássias, südöstlich von Assám, vorgefunden. Bei diesen haben die Zähne in Folge des Kauens von gegohrenem Betel eine sehr dunkele, fast schwarze Farbe, was aber vom Gebrauche desselben nicht abhält, ebensowenig als der widerlich faulige Geschmack solchen Betels [7]).

Auch diess sah ich eintreten, und zwar nicht bei den Khássias, sondern bei einigen anderen auf ähnlicher Stufe

7) „Reisen", Band I, S. 551.

stehenden Aboriginerraçen, sowie bei niederen indischen Kasten, dass durch Betelkauen die Zähne angegriffen und ganz zerstört werden, wenn man die faulige Zersetzung der organischen Gemengtheile desselben noch weiter vorschreiten lässt. Dunkle Färbung der Zähne ist aber dann keineswegs eine so bemerkbare, weil die stärker angegriffene Substanz der Zähne schon abfällt, ehe die Veränderung der Farbe so weit vorgeschritten ist. Solcher Zerstörung der Zähne durch Betel erwähnt auch die jüngste Nachricht des „Challenger" bei den Pápuas aus der Humboldts-Bai von Neu-Guinea, wo das Schiff am 23. Febr. 1875 sich aufgehalten hatte.

In einer noch roheren Weise geschieht es, dass von Autochthonen des indischen Archipels, auf Borneo, die Schneidezähne des Unterkiefers ganz entfernt wurden, und zwar in der Art, dass gegen diese Zähne, sobald sie nach dem Zahnwechseln eine gewisse Grösse erreicht haben, mit harten Körpern so fest gestossen wird, dass man sie dann mit den Fingern aus dem verletzten Kiefer ausziehen kann.

Der Character der Krus als Menschen-Raçe ist „Negertypus der höheren Stufe" zu nennen, insoferne in der allgemeinen Völkergruppe der Neger mindestens zwei grosse Abtheilungen zu trennen sind.

Als Basis der Besprechung folge zunächst Zusammenstellung der Zahlenergebnisse der Messung, sowie für einige Theile Angabe des relativen Werthes, nämlich ihres Verhältnisses zur Grösse oder „ganzen Höhe", diese gleich 1 gesetzt.

A. Allgemeine Tabelle der Messungen, in Meter-Maass.

(Aus „Beobachtungs-Manuscripte“, Band 38, Fol. 183c.)

Name	Ngíma	Dáko	Áureh
Alter	18 J.	21 J.	25 J.
Nummer der plastischen Abformung im „Cataloge der Raçentypen“	273	274	275
Ganze Höhe:	1·55	1·77	1·76
Kopfdimensionen:			
Vom Wirbel bis zu den Haaren an der Stirne	0·155	0·119	0·152
Vom Wirbel bis zu den Augenbrauen		0·180	0·181
Vom Wirbel bis unter die Nase		0·216	0·225
Vom Wirbel bis an das Kinn		0·271	0·259
Kopf-Umfang um die Mitte der Stirne	0·555	0·563	0·562
Kopf-Durchmesser an den Schläfen		0·147	0·149
„ an den Backenknochen		0·130	0·134
Kopf-Durchmesser von vorne nach rückwärts, von der Stirne an den ersten Halswirbel		0·192	0·190
Die Augen; Abstand der äusseren Augenwinkel		0·115	0·125
Die Augen; Abstand der inneren Augenwinkel		0·033	0·045
Die Augen; Augen-Länge		0·041	0·040
Nasen-Breite		0·045	0·052
Mund-Länge		0·056	0·069
Ohren-Länge		0·052	0·049
Körperdimensionen:			
Spannweite der Arme mit gestreckten Fingern	1·63	1·94½	1·87

		Ngíma	Dáko	Áureh
Breite der Brust von Schulter zu Schulter			0·322	0·345
Die Arme;	Ganze Länge des Armes von Schulter zu Mittelfingerspitze	0·750	0·837	0·810
	Ulna-Länge	0·265	0·313	0·309
	Hand-Länge		0·207	0·206
	„ -Breite		0·099	0·090
Die Beine;	Vom Trochanter zur Erde		0·987	1·003
	Von der Patella-Mitte „		0·523	
	Umfang am Knie		0·355	0·366
	„ an der Wade		0·340	0·387
	Fuss-Länge	0·246	0·296	0·294
	„ -Breite		0·100	0·109

B. Relative Werthe, ganze Höhe = 1.

		Ngíma	Dáko	Áureh
Kopfdimensionen:				
Vom Wirbel bis zu den Haaren an der Stirne		0·100	0·066	0·086
Kopf-Umfang um die Mitte der Stirne		0·385	0·318	0·307
Kopf-Durchmesser an den Schläfen			0·083	0·085
„ an den Backenknochen			0·074	0·076
Kopf-Durchmesser von vorne nach rückwärts			0·109	0·108
II. Körperdimensionen:				
Spannweite		1·051	1·098	1·063
Die Arme;	Ganze Länge	0·483	0·484	0·460
	Ulna- „	0·171	0·177	0·176
Die Beine;	Umfang an der Wade		0·192	0·220
	Fuss-Länge	0·152	0·167	0·167

Die Kopfgestaltung dieser Neger lässt sich wie folgt characterisiren. Die Schädelbildung ist hochansteigend, aber doch mit verhältnissmässig geringem Volumen des Gehirnraumes, da der Hinterkopf keineswegs stark entwickelt ist. Unter anderem lässt sich diess auch an den resultirenden relativen Werthen für Kopf-Umfang und Kopf-Durchmesser erkennen. Als Beispiel für Schädelbildung mit grösserem Gehirnraume sei aus Band II der „Reisen" [8]) der arischen Neváris und der turanischen Tibeter erwähnt.

Die entsprechenden Zahlen sind

	bei den Neváris	bei den Tibetern
für den Kopf-Umfang:	0·322	0·357;
für den Kopf-Durchmesser von vorne nach rückwärts:	0·103	0·115.

Es ist also bei den Krus (mit Ausschluss des sogleich zu besprechenden unentwickelten Ngíma) relativ der Kopfumfang der kleinste unter den drei Raçen, während dessenungeachtet der Kopfdurchmesser von der Stirne zum ersten Halswirbel jenem bei der turanischen Raçe sich nähert.

Die Vorderansicht des Kopfes zeigt bei den Krus die Stirne gut gestaltet und gross, was auch in dem hier beigegebenen Bilde Dákos am meisten auffällt. Sie differiren darin günstig von vielen der anderen Neger-Raçen.

Unter sich waren die einzelnen Individuen des Kruschiffes beinahe ebenso verschieden, wie diess in Europa bei der arischen Raçe der Fall ist, bei der semitischen dagegen schon etwas weniger.

Es hängt diess vor allem damit zusammen, dass schon die einzelnen Stämme, die gegenwärtig als solche sich gebildet haben, sehr zahlreich und unter sich sehr verschieden sind; bei ihrer grossen Verbreitung hat sich dabei in den

8) Band II, Ethnographische Uebersicht der Raçen Hochasiens, S. 25 bis 54.

einzelnen Gebieten Ungleichheit in den Bedingungen der körperlichen Entwicklung deutlich bemerkbar gemacht. Da aber dessenungeachtet für die Krus Sprache sowie religiöse und sociale Begriffe die gleichen sind, und da einzelne Theile derselben nur ausnahmsweise feindlich sich gegenüber stehen, so mehrt sich hier die Möglichkeit der Mischung ungleicher Elemente und die Wahrscheinlichkeit individueller Differenz in den sich ergebenden Formen.

Das Extrem anderer Art, sehr geringe Mischung und desshalb auch weit geringere individuelle Verschiedenheit, zeigt sich in den höheren Kasten Indiens, auch unter den dort sehr isolirt lebenden fremden Stämmen, z. B. unter den Parsís.

Ngímas Kopf war in relativer Grösse und in Form als der eines nicht ganz Erwachsenen zu erkennen, wie es demnach für den Kopf in solchem Alter auch bei den verhältnissmässig rasch sich entwickelnden Negerraçen sich ergibt. Bei Ngíma ist der Kopfumfang in seinem relativen Werthe noch bedeutend mehr als mittelgross; auch reichen die Haare vom Wirbel in die Stirne noch sehr weit herein, während die relativen Werthe für das letztere bei Dáko und bei Áureh, obwohl unter sich sehr verschieden, nicht nennenswerth von dem abweichen, was für die entsprechenden Verhältnisse auch bei anderen Negerraçen sich ergab.

Die Gestaltung der Backenknochen ist allgemein betrachtet eine mehr als mittelbreite, aber der Durchmesser an denselben ist noch nicht so bedeutend wie bei der turanischen Raçe. Es lässt sich diess aus dem Verhältnisse zur Körpergrösse und, was für den Ausdruck des Gesichtes besonders bezeichnend ist, aus dem Verhältnisse des Durchmessers an den Backenknochen zu jenen an den Schläfen erkennen.

Für die oben angeführten Gruppen arischer und turanischer Raçe sind die relativen Werthe, die ganze Höhe = 1,

	bei den Neváris	bei den Tibetern
für den Durchmesser an den Schläfen:	0·079	0·084;
für den Durchmesser an den Backenknochen:	0·069	0·079.

Bei einzelnen Tibetern, und zwar bei solchen, die noch immer gute Mitteltypen waren, kamen diese beiden relativen Werthe auch merklich grösser noch vor; in Manuscript-Band 38 Fol. 127 sind die entsprechenden Zahlen 0·086 und 0·081, ib. Fol. 128 sind sie 0·088 und 0·083, u. ähnl. Dessenungeachtet bleibt, in unmittelbarem Vergleiche, auch bei diesen das Verhältniss des Durchmessers an den Backenknochen zu jenem an den Schläfen das gleiche. Setzt man diesen letzteren = 1, so ist der entsprechende Werth für die Backenknochen bei den Krus 0·89, bei den Tibetern, im Mittel sowie bei den zwei letztgenannten Individuen, = 0·94, bei den Neváris aber 0·87.

Im Totaleindrucke eines Vorderkopfes in voller Ansicht macht sich Breite an den Backenknochen, eben wegen ihrer Verschiedenheit von unserer eigenen Raçe, besonders bemerkbar; sie wird desshalb bei Beschreibung in Worten, wenn nicht Zahlen damit sich verbinden, leicht etwas grösser geschildert als sie ist.

Die Nase ist bei allen ziemlich stark hervortretend, sehr verschieden darin von den gleichfalls breiten Gesichtern der Tibeter; unter sich waren die Profile dieser Negernasen sehr ungleich, bald ziemlich geradlinig, wie hier bei Dáko, bald concav aufwärts gebogen, aber ebenso weit vorstehend. Das untere Ende der Nase ist sehr breit, so dass auch dieses in jedem Gesichte von hellerer Farbe sogleich stark auffallen würde, und diese seitliche Ausdehnung der Nasen-

flügel zeigte sich sowohl bei Dáko, welcher das Profil der Nase gerade laufend hatte, als auch bei jenen Individuen, bei welchen dasselbe concav gebogen war.

Die Stellung der Nase im Gesichte ist bei Dáko nur wenig von der centralen Verticallinie abweichend — nach rechts, wie bei allen Raçen das Gewöhnliche[9]). Die beiden anderen aber hatten die Nase weniger regelmässig in Gestalt und Stellung. Bei Áureh ist der Nasenknorpel, ungeachtet nach rechts gerichteten Nasenbeines, etwas links gewendet und es ist so die centrale Linie der Nase auch ein wenig s e i t l i c h gekrümmt, concav gegen die linke Seite. Bei Ngíma ist zwar die schiefe Lage auch des Knorpels nach rechts gerichtet gleichwie das Nasenbein, aber etwas mehr abweichend als dieses, eine kleine Ecke bildend. Bedeutend waren in der oberen Hälfte des Gesichtes weder diese noch ähnliche Deformitäten bei den Kru-Matrosen zu nennen; stark schiefe Stellung ihres Mundes mit dicken fleischigen Lippen sowie des Kinnes war häufiger. Bei Menschenraçen, die noch niederer stehen, fand ich auch die Unsymmetrie grösser und allgemeiner.

Das Gesichtsprofil in seinem unteren Theile lässt Prognathismus erkennen, für Negertypus mittelstarken; bei Áureh und Ngíma ist er bedeutend markirter als bei Dáko.

Die Ohren sind in ihrer Länge und in ihrer Breite bei den Krus auffallend klein. Der relative Werth für die Länge ist 0·029 und 0·028 an den beiden Erwachsenen; im allgemeinen sind bei der arischen und bei der turanischen Raçe die Zahlen 0·037 bis 0·043. Dabei tritt der Effect solchen Unterschiedes in der natürlichen Grösse noch lebhafter entgegen als in den relativen Werthen, weil die Gegenstände an sich so klein sind.

9) Erl. „Reisen", Band II, S. 51.

Ueber die Körpertheile speciell ist zu bemerken, dass die Spannweite bei den Krus bedeutend grösser ist als die ganze Höhe; es wiederholt sich dieses Verhältniss in eigenthümlicher Weise fast überall in den niederstehenden Raçen, auch in den niederen Kasten Indiens. Meistens ist, wie hier, nicht die Breite der Brust das Entscheidende, wenn man ganz entwickelte Individuen vergleicht, sondern die Länge der Arme, speciell die Länge der Ulna; die turanische Raçe dagegen hat bei mehr als mittelbreiter Brust doch eine relativ geringere Spannweite.

Jene Zahlen sind

	bei den Neváris	bei den Tibetern
für die Spannweite:	1·026	1·001;
für die Breite der Brust:	0·176	0·228.

Ngíma hat den relativen Werth der Spannweite am kleinsten unter den drei Krus, wenn auch immer noch gross im Vergleich mit höheren Typen; bei diesem aber war dabei die Brust als die Bedingung des Verhältnisses zu betrachten. Der relative Werth für die Arme ist bei ihm sogar etwas grösser als im Mittel für die beiden anderen.

Die Länge des Fusses ist bei den zwei Erwachsenen verhältnissmässig gross zu nennen für Bewohner heisser Zone, insoferne gerade die Arier Indiens bei sonst geringen Abweichungen anderer Theile die Füsse sowie auch die Hände entschieden kleiner haben, als die Arier Europas; bei den Neváris war die relative Grösse des Fusses 0·152. Bei den Tibetern war sie 0·151; bei diesen übrigens liess sich ungeachtet der Verschiedenheiten des Klimas und der Lebensweise, wie deren von der Höhe bedingt sind, kein secundärer, den Zonen entsprechender Unterschied erkennen.

Schliesslich sei auch noch in einigen Worten des Grain der Haut erwähnt, da sich dieses sowohl in den

plastischen Modellen als auch, mit der Loupe, an Facsimiles wie das hier vorliegende genügend zur Vergleichung beurtheilen lässt, und da sich für dasselbe grosse und unerwartet vertheilte Verschiedenheiten ergeben haben. Der Unterschied in dem Grade der Glätte und Härte der Haut bot nämlich weniger Anschluss an die Raçen als an die klimatischen Verhältnisse, in welchen die Raçen gegenwärtig lebten, vorausgesetzt, dass genügende Acclimatisation derselben, wie meist, schon eingetreten war. Die Bedingung deutlich werdender Veränderung der Haut scheint nicht eine ganz individuelle in Verbindung mit Klima zu sein. Von Einfluss ist entschieden mehrere Generationen hindurch auch die angeerbte Disposition hiezu [10]).

Bewohner eines Landes mit feuchtem und warmem Clima haben eine weiche Haut, mehr als sonst glatt und spiegelnd; solches zeigen die Bewohner Síkkims rein tibetischer Raçe ebenso wie die Hindús der meisten Theile der indischen Halbinsel und die Aboriginer-Raçen der Tarái, obwohl gerade diese drei Gruppen sonst so sehr sich unterscheiden. Dagegen hat die tibetische Raçe in ihrem Hauptsitze, im Tíbet, eine viel rauhere Haut. Entschieden haben auch Bewohner heisser aber trockener tropischer Regionen, wie an dem vorgelegten Exemplare gleichfalls zu erkennen, rauhe Epidermis und bei Abkühlung ein viel stärkeres Vortreten einzelner Theile des zwischen der Epidermis und dem Korion liegenden Rete Malpighi. Diese „Contraction mit Entstehung einer Gänsehaut", die unter anderm

---

10) Kinder der Europäer, auch wenn in Indien geboren, woselbst aber eigentliche Colonisation nirgends vorkömmt, unterscheiden sich bei fortschreitender Entwicklung sehr rasch von den Kindern der Indier, auch durch rauher werden ihrer Haut.

bei Auflegen feuchten Gypses stets sich zeigte[11]) und nun fixirt an den plastischen Raçentypen vorliegt, lässt die Verschiedenheit in der Beschaffenheit der Haut um so bestimmter erkennen.

---

11) Beim Abgypsen genügte der rasche Wechsel der Temperatur, über die ganze Fläche des Gesichtes ausgebreitet, gleichen Effect hervorzubringen wie, unter anderen Umständen, eine grössere aber allmählig eintretende absolute Minderung der Wärme. Auch krankhafte Affection, die mit vermindertem Wärmegefühle sich verbindet, hat entsprechende Aenderung der Haut zur Folge und es kam in Indien, bei den zahlreichen Fieberleiden, nur zu häufig vor, Unterschiede in der Hautcontraction der verschiedenen Raçen auch bei Kranken vergleichen zu können.

Sitzung vom 3. Juli 1875.

Mathematisch-physikalische Classe.

Der Classensecretär legt vor und bespricht nachstehende von dem correspondirenden Mitgliede F. Sandberger eingeschickte Abhandlung:

„Ueber merkwürdige Quecksilbererze aus Mexico."

Einer meiner früheren Schüler, Hr. Bergingenieur F. Velten aus Carlsruhe, seit längerer Zeit in Mexico ansässig, sandte mir vor Kurzem einige Handstücke von einem Quecksilbererzgange in der Nähe seines Wohnortes, Huitzuco in der Provinz Guerrero, welche meine Aufmerksamkeit in hohem Grade erregten. Bei näherer Untersuchung stellte sich nämlich heraus, dass sie eine vollständige Reihe von frischem Antimonglanze bis zu Pseudomorphosen von Zinnober nach diesem Minerale darstellen, die nur noch Spuren von Antimon enthalten. Der grossblätterig-strahlige oder stängelige Antimonglanz sitzt in einer sehr harten, aus bräunlichem dichten Quarze bestehenden Gangart und geht nur hier und da an den Rändern in schwach fettglänzenden, aber harten (H. 5,5) gelben Stiblith über, beide Mineralien enthalten keine Spur Quecksilber. In einem weiteren Stadium der Veränderung aber erscheinen die Krystalle gänzlich

in Stiblith umgewandelt und zugleich ganz oder theilweise mit mattschwarzem amorphen Schwefelquecksilber oder Quecksilbermohr (Metarinnabarit Moore [1]) imprägnirt, so dass man auf den ersten Blick die meisten für Pseudomorphosen dieses Minerals nach Antimonglanz halten möchte. Allein ihr specifisches Gewicht beträgt nur 5,39 bei 18° C. und ihr Löthrohrverhalten lässt sofort erkennen, dass sie nur Gemenge von wenig Metacinnabarit mit sehr viel Stiblith sind, dessen Härte (5,5) sie ausserdem beibehalten haben. Glüht man einen solchen mattschwarzen Splitter einen Augenblick vor dem Löthrohre in der Platinpincette, so wird er unter kaum merkbarer Volumverminderung rein weiss und bleibt unschmelzbar, auf der Kohle gibt er nur schwache Schwefelreactionen, aber im Glühröhrchen mit geschmolzener Soda gemischt natürlich etwas mehr Quecksilber [2]). Ein weiteres Stadium der Umwandlung ist der Uebergang dieser schwarzen stängeligen Massen in Zinnober, welcher von den Blätterdurchgängen aus beginnt und allmählich immer tiefer eindringt. Ich habe Stücke vor mir, welche zu $^1/_3$, $^2/_3$ und solche, die vermuthlich zu $^9/_{10}$ in Zinnober umgewandelt sind, erstere noch hart und vorwiegend schwarz oder roth gefleckt, letztere intensiv cochenillroth, erdig und brüchig. Doch geht auch bei diesen die Spaltbarkeit des Antimonglanzes nicht verloren und selbst die gewöhnlichen Flächen ∞P (und seltener auch P) sind an den am besten erhaltenen Krystallen noch deutlich zu erkennen. Auch zeigen Löthrohrversuche, dass immer noch kleine Mengen von Antimon vorhanden sind. Diese, möchte man sagen, hartnäckige Erhaltung der Form des ursprünglichen Minerals ist um so merkwürdiger, als das-

---

1) Journ. f. pract. Chemie 1870 S. 319.

2) Entsprechend der Zusammensetzung des Metacinnabarits = Hg 85,89 , S 13,84.

selbe drei Umwandlungen durchzumachen hatte, ehe es zu Zinnober wurde, die Oxydation zu Stiblith, die Imprägnirung und mitunter fast vollständige Verdrängung durch Metacinnabarit und endlich die Umwandlung des letzteren in den allotropen Zinnober. Es ist schwierig, sich von dem Verlaufe dieses Processes ein klares Bild zu machen, doch möchte ich nicht unterlassen, die Anhaltspunkte hervorzuheben, welche sich für eine sachgemässe Erklärung darzubieten scheinen. Ueberall, wo man an den Stücken die Imprägnation des Stibliths mit amorphem Schwefelquecksilber und Zinnober bemerkt und nur dann, sieht man auch späthigen Gyps in bedeutender Quantität auf Klüften und Blätterdurchgängen in die Stängel eindringen, als ob sein Vorkommen mit dem des Schwefelquecksilbers im engsten Zusammenhang stände. Denkt man sich, dass dieser Gyps ursprünglich Schwefelcalcium gewesen sei und dieses gelöstes Schwefelquecksilber enthalten und in die Pseudomorphosen eingeführt habe, so wäre ein erster Schritt zur Lösung des Räthsels gethan. Dass sich Schwefelcalcium bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft zu unterschwefligsaurem Kalke und schliesslich zu Gyps oxydirt, Schwefelquecksilber aber unverändert bleibt, ist eine bekannte Thatsache. Freilich ist noch nicht auf experimentellem Wege bewiesen, dass Schwefelcalcium Schwefelquecksilber aufzulösen vermag, allein das so nahe stehende Schwefelbaryum besitzt diese Eigenschaft, wie Fleck[3]) und v. Wagner[4]) nachgewiesen haben und ich mich an von letzterem dargestellten Präparaten selbst überzeugen konnte. Sie steht höchst wahrscheinlich auch dem ersteren Sulfide zu. Der Erklärung der Umwandlung des Metacinnabarits in Zinnober stehen dann keine besonderen Schwierigkeiten mehr

3) Journ. f. pract. Chemie 1866 S. 247.

4) Jahresbericht ü. d. Fortschr. d. techn. Chem. 1865 S. 214.

im Wege, da auch diese von Fleck und Hausammann constatirt ist. Man sieht, hier liegen sehr interessante Fragen für Experimente vor, welche ich im Augenblick nicht ausführen konnte, aber Chemikern dringend zur Beachtung empfehlen möchte.

Noch bleibt übrig, der allerdings sehr spärlichen Notizen über die Mineralien von Huitzuco zu gedenken, welche mir bekannt geworden sind. Hr. J. Lehmann aus Naumburg a. S., seit Jahren in Mexico wohnend, theilte mir gefälligst die am 16. Januar 1875 erschienene Nummer der „Mining and Scientific Press of St. Francisco" mit, welche in einem Artikel „Quicksilver Mining in Mexico" angibt: „At 40 leagues from Sinalao in Guerrero immense deposits have just been discovered bearing two minerals; one containing mercury, sulphur and antimony; the other oxyde of antimony, mercury and silicate (?), yielding 10—14 per cent of quicksilver." Nit dem zweiten Minerale werden wohl die Pseudomorphosen von Stiblith und Metacinnabarit gemeint sein, obwohl von einem Schwefelgehalte nicht gesprochen wird. Dagegen befindet sich unter meinen Stücken keines, welches neben Schwefelantimon auch Schwefelquecksilber in erheblicher Menge enthält, sondern nur reiner Antimonglanz. Ob es sich daher hier um Gemenge von diesem und der Substanz der Pseudomorphosen handelt oder in der That um ein neues anderes Mineral, weiss ich nicht. Doch scheint eine zweite Notiz im „Quarterly Journal of the geological society of London" 1875 p. 1 „Specimens of Livingstonite, a new mineral (sulphide of antimony and mercury from Huitzuco, Mexico, presented by its describer Don Mariano Barcena" darauf hinzudeuten, dass in der That noch ein anderes mir nicht zugekommenes Mineral von dieser Zusammensetzung in Huitzuco vorkommt, wenn nicht auch dieses nur ein Gemenge der erwähnten Art ist.

Herr Voit legt der Classe eine in seinem Laboratorium von Privatdocent Dr. J. Forster ausgeführte Untersuchung:

„Ueber die Eiweisszersetzung im Thierkörper bei Transfusion von Blut und Eiweisslösungen" vor.

Nach Liebig's Vorgange hatte man die Ursache für die Zersetzung der Eiweisssubstanzen im Thierkörper in der vom Körper geleisteten mechanischen Arbeit gesucht, bei welcher die einzelnen Organe, namentlich die Muskeln, in hohem Grade abgenützt und das dieselben aufbauende Eiweiss zerstört würde. Zur Deckung des dadurch entstandenen Verlustes hätte das Eiweiss der Nahrung zu dienen, und müsste dieses daher stets in einer Menge dem Körper zugeführt werden, welche der Menge der durch die tägliche Arbeit beim Hunger abgenützten Organe mindestens entspricht. Nach dieser Vorstellung würde der thätige Organismus, der neben Wasser- und Aschebestandtheilen wesentlich aus Eiweissstoffen zusammengesetzt ist, einem sehr raschen, von der Grösse der geleisteten Arbeit abhängigen Wechsel unterliegen. Bekanntlich hat sich nun durch die zahlreichen Experimente, die Prof. Voit an den verschiedensten Organismen ausgeführt hat, ergeben, dass die Zersetzung von Eiweiss im Thierkörper, unabhängig von den Leistungen desselben, nach bestimmten inneren Ursachen verläuft, die wesentlich in der Wechselwirkung des den Organismus stets durchkreisenden Ernährungsstromes mit der Masse der eigentlichen Organe zu suchen sind, ähnlich

wie wir die Grösse der Zersetzung des Traubenzuckers in Alkohol und Kohlensäure durch Hefezellen abhängig sehen von der Menge dieser Zellen und der Menge des denselben zugeführten Zuckers. Es zeigte sich nämlich, dass die Eiweisssubstanzen des Körpers nicht in gleichem Maasse an dem Zerfalle theilnehmen, sondern dass man das im Körper vorhandene Eiweiss in Beziehung auf dessen Betheiligung an dem Zerfalle in zwei Gruppen zu trennen hat, die Voit mit dem Namen von Organeiweiss einerseits, und circulirendem Eiweisse andererseits belegte. Auf Reihen von Versuchen gestützte Rechnungen legten dar, dass von dem erstern sog. Organeiweisse, das die Hauptmasse der organisirten Gebilde zusammensetzen hilft, nur ein ganz geringer Bruchtheil im Tage zerfällt, der etwa 1 Procent der Gesammteiweissmasse kaum übersteigen dürfte, während von dem die Organe durchströmenden Circulationseiweisse, das im Körper entsprechend dem Ernährungszustande und abhängig von der Art und Menge der Nahrung in verschiedener, relativ zur Masse der Organe jedoch geringen Menge vorhanden ist, stets ein ansehnlicher Bruchtheil zersetzt wird.

Existirt in der That in Bezug auf die Fähigkeit, im Organismus zu zerfallen, eine derartige Verschiedenheit des Körpereiweisses, so muss sich das auch noch auf eine andere Art darthun lassen, als durch Prof. Voit's Fütterungs- und Hungerversuche, und zwar auf eine Art, welche noch die Beantwortung weiterer Fragen erwarten liess. Während nämlich das in der Nahrung eingeführte Eiweiss, da es sich dem Ernährungsstrome beimischt, stets zum grössten Theile im Organismus die Bedingungen seines Zerfalls findet, müssten sich Eiweisssubstanzen, die man dem Körper in der Form eines lebenden Organes einverleiben könnte, ganz anders verhalten: sie dürften im Körper nicht alsbald zerfallen, und eine Vermehrung der Zerfallsproducte derselben, namentlich des Harnstoffes, in den Ausscheidungen, wie sie

unter bekannten Bedingungen constant bei Vermehrung des Nahrungseiweisses auftritt, dürfte in letzterm Falle nicht beobachtet werden.

Ist man nun aber im Stande, einem thierischen Organismus einmal an Stelle von Nahrungseiweiss, das im Körper bald wieder zersetzt wird, ein Organ einzupflanzen, dessen constituirende Eiweissstoffe nicht sogleich zu Grunde gingen, und kann dies sodann in solcher Quantität geschehen, dass aus dem Verhalten und der Menge der stickstoffhaltigen Zerfalls- und Ausscheidungsprodukte ein Schluss auf das Verhalten des in den Körper gebrachten Organeiweisses gezogen werden könnte?

Die Möglichkeit, die vorliegenden Fragen zu beantworten, schienen eine Reihe von Beobachtungen und Versuchen, welche Worm Müller[1]) in Ludwig's Laboratorium angestellt hatte, anzudeuten. Derselbe fand nämlich, dass man in die Gefässe von Hunden zu dem bereits in ihrem Körper vorhandenen Blute ganz bedeutende Mengen von Blut anderer Hunde unter gewissen Vorsichtsmaassregeln einspritzen könne, ohne dass hienach Blutaustritte oder Exsudationen im Körper bemerkt werden konnten, und schloss hieraus, dass das injicirte Blut als solches in den ausgedehnten Gefässen der Versuchsthiere sich erhalten habe. Den gleichen Schluss zog neuerdings Ponfick namentlich aus mikroskopischen Untersuchungen bei einer grossen Anzahl von Transfusionsversuchen, deren interessante Ergebnisse er veröffentlichte[2]), als ich schon seit längerer Zeit mit den unten zu beschreibenden Versuchen beschäftiget war.

---

1) Arbeiten aus der physiol. Anstalt zu Leipzig, 8. Jahrg. S. 159—251.

2) Virchow's Arch. Bd. 62 S. 273 u. ff.

Da nun das Blut als ein Organ zu betrachten ist, dem gleich anderen Organen des Thierkörpers ganz bestimmte Funktionen zukommen, und dessen Bestehenbleiben bis in die spätesten Hungertage in fast unveränderter Menge (Voit) den Beweis liefert, dass die Eiweissstoffe desselben dem nur in äusserst geringem Grade sich zersetzenden Organeiweisse zuzuzählen sind, so durfte ich den angeführten Versuchen W. Müller's zu Folge in der Injection von Blut in das normal gefüllte Blutgefässsystem eines Versuchsthieres ein Mittel erwarten, in verschiedenen Versuchsreihen dem Körper unverändertes Organeiweiss zuzuführen.

Die Aufgabe war nunmehr die, zum Behufe von Injectionsversuchen in den gewählten Versuchsthieren einen Ernährungszustand herzustellen, bei welchem die geringste Veränderung in der Zufuhr von Eiweisssubstanzen sich durch eine Veränderung der Menge der stickstoffhaltigen Ausscheidungsprodukte im Harne zu erkennen geben würde. Nach den durch Voit errungenen Erfahrungen über die Bedingungen der Eiweisszersetzung im Thierkörper ist es nicht unschwer, einen solchen Zustand zu schaffen. Beim Hunger kommt nämlich auch bei dem vorher besternährten Organismus, und zwar um so eher, je fettärmer derselbe ist, eine Zeit, in welcher die Stickstoffausscheidung durch Harn und Koth von einem Tage zum andern annähernd gleichmässig auf einer sehr geringen Höhe bleibt, die der Masse der den Körper bildenden Organe entspricht. Führt man in diesem Körperzustande, der bekanntlich mit dem Namen des Hungergleichgewichtes bezeichnet wird, nicht allzugrosse Mengen von Eiweiss ohne einen Zusatz von stickstofffreien Substanzen in den Organismus ein, so werden sie alsbald vollständig zersetzt, ohne dass dadurch die frühere Eiweisszersetzung beim Hunger aufgehoben wird, und im Harne und Kothe erscheinen an einem solchen

Fütterungstage nun die stickstoffhaltigen Zersetzungsprodukte des Hungergleichgewichtszustandes annähernd vermehrt um die Stickstoffmenge, die der eingeführten Eiweissmenge entspricht.

Demnach ergibt sich die Versuchsanordnung, welche zur Lösung der Aufgabe, die ich mir gestellt hatte, führen sollte, von selbst. Frühere Versuche, welche zur Erforschung der Zersetzungsvorgänge bei Bluttransfusionen auf Nasse's Anregung von O. Schneider im Jahre 1861 unternommen worden waren, scheiterten gerade an den unzureichenden Erfahrungen in der Untersuchungsmethode. Zu meinen Versuchen nun wählte ich als Versuchsthiere grössere Hunde mit einem Körpergewichte von 20 und 40 Kilogramm. Am Anfange der Versuchsreihe erhielten dieselben zur Abgrenzung des auf die Reihe treffenden Kothes Knochen, sodann aber ausser Wasser kein Futter mehr; am Schlusse der Reihe wurden wieder Knochen gefüttert. Der während eines Versuchstages in ein untergehaltenes Gefäss gelassene Harn wurde sorgfältig in der bekannten Weise gesammelt und dessen Harnstoffgehalt mit der Liebig'schen Titrirmethode und der Stickstoffgehalt durch Verbrennen mit Natronkalk bestimmt. War die Ausscheidung des Harnstoffes während 24 Stunden auf das erwartete Hungerminimum herabgesunken, so wurde am Anfange eines Versuchstages eine grössere Menge Blutes, das unmittelbar vorher durch Verbluten eines grösseren Hundes aus der arteria carotis erhalten und sogleich defibrinirt worden war, in die vena jugul. ext. des Versuchshundes vorsichtig und langsam transfundirt, wobei jede grössere Verwundung des Thieres oder der geringste Blutverlust sorgfältig vermieden werden konnte. In zwei solchen Versuchen, welche ich im Verlaufe des September und Oktober 1874 ausführte, gingen die Versuchsthiere bald nach der Operation zu Grunde und zwar, wie ich vermuthete, in Folge von

Embolien durch Fibrinflöckchen, die in dem injicirten Blute noch enthalten sein mussten. Als ich in den folgenden Versuchen das frisch der Arterie entnommene und defibrinirte Blut sorgfältigst und zweimal nach einander durch feine Leinwand colirte und jetzt erst in die Venen der Versuchsthiere einspritzte, konnte ich in dem Befinden der letzteren keine ungünstige Veränderung bemerken; sie verhielten sich in allen ihren Aeusserungen völlig normal.

In einem Versuche nun, welcher am 18. November 1874 begonnen, wurden einem etwa 20 Kilogramm schweren Hunde nach zweitägiger Fütterung mit 600 gr. Fleisch und darauf folgendem Hunger am 6. Versuchstage, also am 4. Hungertage, nachdem die tägliche Harnstoffmenge im Mittel auf 13 gr. gesunken war, 374 cc. frisches defibrinirtes Hundeblut innerhalb einer Zeit von etwa 1 1/2 Stunden in die vena jugularis eingespritzt. Würde das Eiweiss des injicirten Blutes im Körper alsbald zersetzt worden sein, so hätte sich, entsprechend dem Stickstoffgehalte desselben, der 15.1 gr. betrug, eine Vermehrung der an dem Versuchstage ausgeschiedenen Harnstoffmenge um etwa 30 gr. ergeben müssen. An keinem der 5 nächsten Versuchstage jedoch überstieg die tägliche Harnstoffmenge 17 gr., sondern das tägliche Harnstoffmittel der Hungertage nach der Injection betrug nur 15.6 gr. Als jedoch am 11. Versuchstage eine der injicirten Blutmenge entsprechende Menge ausgeschnittenen, fettfreien Fleisches, d. i. 375 gr., mit nur 12.7 gr. Stickstoff gereicht wurde, die der Hund mit Begierde verzehrte, stieg an demselben Tage die Harnstoffmenge auf 41 gr., während sie am 12. und 13. Tage bei weiterem Hunger wieder auf 19, resp. 18 gr. sank.

Ein zweiter Versuch wurde im April 1875 an einem im Mittel etwa 36 Kilogr. schweren Hunde in gleicher Weise ausgeführt. Nachdem bereits am 3. Hungertage die Harnstoffmenge bei dem Versuchshunde, der kurze Zeit

vorher mehrere Hungerreihen durchgemacht hatte und dabei sehr fettarm geworden war, auf 14 gr. gesunken war, wurden am 4. Hungertage 611 gr. Blut mit 120.6 gr. Eiweiss in die ven. jugul. injicirt. Trotz der grossen im Blute injicirten Eiweissmenge stieg die Harnstoffausscheidung am Injectionstage nur auf 17.5 gr., um sich dann an den darauf folgenden 4 Tagen auf 16.8 — 16.3 gr. täglich zu erhalten. Als am 8. Tage zur Abgrenzung des Hungerkothes 40 gr. Knochen gegeben wurden, stieg nunmehr die Harnstoffmenge auf 19 gr. und am folgenden Tage bei einer Fütterung mit 600 gr. Fleisch mit 20.4 gr. Stickstoff auf 36 gr.

Zu bemerken ist, dass im Harne beider Thiere keine Spur von Eiweiss nachzuweisen war und dass die Gmelin'sche Probe keine Gallenfarbstoffreaktion erkennen liess.

Es ist demnach wohl offenbar, dass das injicirte Blut zum grössten Theile unversehrt in dem Organismus bleibt und gleich den andern den Körper bildenden Organen sich nur in ganz geringem Maasse an den Zersetzungsvorgängen der Eiweissstoffe betheiliget. Dass selbst die geringe Steigerung der Harnstoffausscheidung von etwa 2 gr. im Tage, welche nach beiden Injectionen beobachtet werden konnte, nicht nothwendig dahin zu deuten ist, dass etwa ein relativ grösserer Antheil des injicirten Organes zu Grunde ging, als das bei der übrigen Körpermasse der Fall ist, lässt sich zudem leicht darthun.

Ich habe nämlich dem ersterwähnten Versuchshunde in einer in gleicher Weise angeordneten Versuchsreihe, einmal und zwar am 6. Hungertage, 300 cc. einer 25%igen Traubenzuckerlösung und dann am 9. Hungertage 350 cc. einer 1%igen Kochsalzlösung in je eine vena metatarsea injicirt. Während das Mittel der täglichen Harnstoffausscheidung an den Hungertagen vor und nach den Injectionen 12 gr. betrug, stieg die Harnstoffmenge an den

beiden Injectionstagen auf je 18 gr. Ich bin geneigt, diese Vermehrung des Eiweisszerfalles hier wie bei der Blutinjection auf eine vorübergehende Steigerung des Blutdruckes und dadurch bewirkte lebhaftere Circulation des Säftestromes in den Organen des Körpers zurückzuführen, also auf die gleiche Ursache, welcher Prof. Voit die geringe Steigerung des Eiweissumsatzes bei Kochsalz- oder Kaffeegenuss zuschreibt [3]).

Man könnte nun, einer Auseinandersetzung Fick's [4]) folgend, den Einwand versuchen, dass das mit dem defibrinirten Blute in den Körper eingeführte Eiweiss als solches im Organismus nicht zerfallen könne, da nur die durch die Verdauungsorgane assimilirten oder peptonisirten Eiweisssubstanzen im Körper zersetzt werden. Trotzdem ein solcher Einwand bereits genügende Widerlegung gefunden [5]), habe ich es immerhin für zweckmässig erachtet, zu zeigen, dass unter den in meinen Versuchen gegebenen Bedingungen, d. h. bei der Injection von Eiweissstoffen in das Blutgefässsystem, wenn sie nur nicht organisirte lebende Gebilde darstellen, eine Zerlegung derselben im Körper erfolgen kann.

Zu diesem Zwecke wurden den beiden schon erwähnten Hunden in gleicher Versuchsweise wie früher statt Blut

---

3) Bemerkenswerth ist hiebei der Umstand, dass von den am 6. Hungertage in das Gefässsystem des Hundes eingespritzten 75 gr. Traubenzucker am Injectionstage selbst nur 11.9 gr. im Harne erschienen und dass schon der in der 2. Hälfte desselben Tages gelassene Harn kaum mehr Spuren von Zucker enthielt. Es waren sonach 62 gr. Zucker im Körper geblieben und mussten, da nach Versuchen von Pettenkofer und Voit Kohlehydrate im Körper nicht in grösserer Menge in irgend einer Form aufgespeichert werden können, hier in kürzester Zeit zerfallen und oxydirt worden sein.

4) Arch f. d. ges. Physiol. 1871. Bd. 5. S. 40 u. ff.

5) Voit, Zeitschr. f. Biol. Bd. 8, S. 354 u. ff.

nunmehr aus Pferdeblut dargestelltes Serum, das ich der Freundlichkeit des Herrn Frank, Professors an der hiesigen Centralthierarzneischule, verdankte, in eine Vene eingespritzt. Der durch mehrere Hungerreihen sehr herabgekommene erste Versuchshund schied vom 2. Hungertage an täglich im Mittel 10 gr. Harnstoff aus. Als am 6. Hungertage demselben 430 cc. Pferdeblutserum mit 46 gr. Eiweiss in die ven. jugul. langsam transfundirt worden waren, erhob sich die Harnstoffzahl an diesem Tage auf 17.6 gr., welche Höhe auch am nächstfolgenden Tage noch erreicht wurde, und sank erst am 8. und 9. Hungertage wieder auf 14 und 13 gr. herab. Bei einer Darreichung von 200 gr. ausgeschnittenen Fleisches mit 44 gr. Eiweiss, also der gleichen Menge, die das obige grosse Volum des wasserreichen Serums enthielt, am 10. Tage stieg die Harnstoffmenge auf 19 gr., um am nächsten Tage wiederum auf 10.6 gr. zu sinken.

Augenscheinlich ist sämmtliches im Pferdeblutserum eingeführte Eiweiss am 6. und 7. Hungertage im Körper des Versuchshundes in der gleichen Weise zersetzt worden, wie das in der Form von Fleisch verzehrte Eiweiss am 10. Tage.

Ebenso lässt sich der Erfolg der Injection von Pferdeblutserum in einem Versuche erkennen, den ich an dem durch eine 20tägige Hungerreihe herabgekommenen zweiten grösseren Hunde ausführte. An diese längere Hungerreihe, die ich später noch erwähnen werde, schloss sich eine 3tägige Fütterung mit je 500 gr. Fleisch und 100 gr. Speck, auf welche eine Hungerreihe folgte, während welcher eine grössere Menge Serums injicirt werden sollte. Dies geschah am 4. Hungertage, und zwar wurden diesmal 662 gr. Pferdeblutserum mit 48.5 gr. Eiweiss in die ven. metatars. eingespritzt. Am Injectionstage selbst stieg die Harnstoffmenge von 18 gr. während eines Hungertages

diesmal nur auf 23 gr., am nächsten Tage jedoch erreichte die Menge des ausgeschiedenen Harnstoffes die Höhe von 38 gr. und ging den folgenden Tag auf 34 gr. herab. Da der Hund jedoch nunmehr des langen Hungerns halber so elend geworden war, dass ich bei Fortsetzung des Hungerzustandes dessen Tod befürchtete, so erhielt derselbe am 7. Tage 600 gr. Fleisch und 100 gr. Speck, bei welcher Fütterung sich die Harnstoffzahl auf 40 gr. erhob.

Erwähnen will ich noch, dass säumtliche während des Hungers im Harne ausgeschiedenen Aschebestandtheile, die ich in diesem Versuche bestimmte, nach der Injection des Serums geradeauf um die Menge vermehrt waren, welche in dem injicirten Serum enthalten war.

Bei beiden Versuchen blieb der Harn, wie dies aus früheren Beobachtungen bereits bekannt ist, während und nach dem Injectionstage vollkommen eiweissfrei.

Während also die Injection von Hundeblut, dessen Eiweissstoffe mehr als die doppelte Menge der in dem injicirten Serum enthaltenen betrugen, höchstens eine Steigerung von etwa 2 gr. Harnstoff im Tage bewirkten, sehen wir bei der Injection von Serum im 1. Versuche eine zweitägige Vermehrung der Harnstoffausscheidung um je 7 gr., im zweiten Falle um etwa 18—20 gr. Der Umstand, dass die Zersetzung der Serumeiweissstoffe erst im Verlaufe von 2 Tagen erfolgte, erklärt sich leicht daraus, dass bei dem durch die Injection in der Zeiteinheit gelieferten Eiweissüberschuss im Anfange ein Ansatz von circulirendem Eiweiss bewirkt wurde, welchen die Zellen des Organismus nicht sofort bewältigen konnten, ähnlich dem bekannten gleichen Ansatze bei Darreichung von sehr grossen Fleischmengen ohne Fettzusatz.

Zweifellos können also Eiweisslösungen, die direkt in das Blut injicirt werden, ebenso wie das durch die Verdauungsorgane in den Körper aufgenommene Eiweiss im

thierischen Organismus zu Harnstoff und anderen Endprodukten zerlegt werden. Während jedoch die in Form des organisirten Blutes injicirten Eiweissstoffe sicherlich zum grössten Theile im Körper erhalten bleiben, also geradezu eine Vermehrung des schwer zersetzlichen sogen. Organeiweisses bewirken, mischen sich die im Blutserum eingeführten Eiweissstoffe dem Säftestrome bei und veranlassen hiedurch einen vermehrten Umsatz des Eiweisses im Körper.

Man könnte nun auch denken, dass wohl Pferdeblutserum als eine dem Hundeorganismus nicht entsprechende Eiweisslösung in diesem zerfalle, wie beispielsweise Ponfick in der bereits erwähnten Abhandlung den Zerfall der einem Thiere fremdartigen Blutkörperchen einer andern Thierart in jenem constatiren konnte. Ich habe daher noch einen den früheren gleichen Versuch angestellt, in welchem statt Blutserum vom Pferde, solches vom Hunde, also einem gleichartigen Organismus, meinem Versuchsthiere in das Gefässsystem eingeführt wurde.

Dies geschah in der Weise, dass am 4. Hungertage 522 gr. möglichst frischen Hundeblutserums, 30 gr. Eiweiss enthaltend, in die ven. metatars. des grössern bereits erwähnten Versuchshundes transfundirt wurden. Während die Harnstoffmenge an dem der Injection folgenden Tage 13 gr. betrug, war dieselbe am Injectionstage oder 4. Versuchstage auf 19.4 gr. gestiegen, und als ich sodann am 9. Hungertage 150 gr. Fleisch, die eine der Serummenge entsprechende Eiweissquantität, nämlich 33 gr., enthalten, erreichte an diesem Tage die Harnstoffausscheidung genau dieselbe Grösse, sie betrug nämlich 20.1 gr., und sank am folgenden Hungertage wiederum auf 15 gr. herab.

Demnach wird auch das Eiweiss des gleichartigen Blutserums im Organismus des Versuchsthieres in derselben

Weise und Quantität in die Bedingungen des Zerfalls gezogen, wie das mit dem durch die Verdauungsapparate aufgenommenen Fleische geschieht.

Bekanntlich haben schon Lehmann, sodann besonders Stockvis und Creite gezeigt, dass bei Injection von Blutserum in die Blutgefässe oder unter die Haut von Thieren der Harn eiweissfrei bleibt, wie das auch in meinen Versuchen stets der Fall war, dass aber Eiweiss in grösserer Menge im Harne ausgeschieden wird, wenn statt der Eiweisslösung des Blutserums Hühnereiweiss injicirt wird. Es lag somit für mich noch die Frage vor, in welcher Menge bei Injection von flüssigem Hühnereiweisse letzteres durch den Harn ausgeschieden würde und ob dasselbe direkt in den Kreislauf gebracht im Körper keine Umsetzung erleide.

In einer durch eine zweitägige Fütterung mit 800 gr. Fleisch unterbrochenen 20tägigen Hungerreihe, die ich oben bereits erwähnte, die der grössere Hund durchzumachen hatte, als er durch Monate lange Ernährung mit gemischtem Fressen sich in einem sehr guten, eiweiss- und fettreichen Körperzustande befand, wurde am 19. Versuchstage, als die tägliche Harnstoffausscheidung mehrere Tage hindurch constant 20 — 18 gr. im Tage betrug, 639 gr. flüssiges Hühnereiweiss, das 73.3 gr. trocknes Eiweiss enthielt, in eine Vene injicirt. Am Injectionstage stieg die Menge des ausgeschiedenen Harnstoffes auf 33 gr., sank am folgenden Tage auf 26 gr. und am 21. Tage wiederum auf 18 gr. herab. Der Harn wurde nun stark eiweisshaltig und betrug die Menge des vom 19.—21. Tage ausgeschiedenen unveränderten Eiweisses, das die Reactionen des Hühnereiweisses zeigte, im Ganzen 53.3 gr. Von der injicirten Eiweissmenge waren somit 20 gr. oder 27 % im Körper zerfallen, was sich durch die Steigerung der Harnstoffausscheidung zu erkennen gab.

Eine Lösung des dem Hundeorganismus ganz fremdartigen Hühnereiweisses kann demnach in demselben ebenfalls zerfallen. Dass dies in meinem Versuche nicht vollständig geschah, rührt nach meiner Meinung davon her, dass die in das Blutgefässsystem und den Säftestrom in so grossem Uebermaasse auf einmal gebrachte Eiweisslösung in den Nieren zum grossen Theile ausgeschieden werden konnte, bevor die Zellen des Organismus die reichliche Zufuhr zu verarbeitenim Stande waren. Es betrug nämlich die Ausscheidung des Eiweisses im Harne am 1. Tage 45.4 gr. und davon trafen auf den in dem ersten Tagesdrittel entleerten Harn bereits 39.7 gr. Von den hiernach im Organismus zurückgebliebenen 33.6 gr. Eiweiss wurden im weitern Verlaufe also nur mehr 13.6 gr. unverändert im Harn ausgeschieden, und sind somit 60 % im Körper in Harnstoff und andere Produkte zerlegt worden.

Ich bemerke noch, dass der in sämmtlichen Reihen entleerte und stets durch Fütterung mit Knochen sorgfältig abgegrenzte Koth die Menge des Kothes, wie er nach zahlreichen Angaben Voit's beim Hunger stets entleert wird, kaum überschreitet.

Fasse ich die Resultate meiner Versuche kurz zusammen, so erhalte ich folgende Thatsachen als festgesetzt:

1) In das Blutgefässsystem eines Thieres eingeführtes Blut eines andern Thieres der gleichen Art wird in demselben nicht alsbald zersetzt, sondern verhält sich in demselben gleich dem bereits vorhandenen Blute. Es ist offenbar, dass die Festsetzung dieser Thatsache von grosser Bedeutung für die Lehre und Praxis der Transfusion ist.

2) Direkt in das Blut und somit in den Säftestrom eingeführte Eiweisslösungen, welche nicht vorher dem Verdauungsakte unterlegen sind, zerfallen im Thierkörper in der gleichen Weise und

durch die gleichen Bedingungen, wie die Eiweisssubstanzen, welche durch Magen und Darm in den Körper aufgenommen wurden.

3) Da das in den Körper in Form eines lebenden Organes eingeführte Eiweiss im Körper nicht alsbald in die dort herrschenden Bedingungen des Zerfalls geräth, während einfache Eiweisslösungen, gleichgültig ob durch den Darm oder direkt durch Injection in die Blutgefässe eingeführt, in kürzester Zeit grösstentheils zerfallen, so verhält sich in der That das im Körper vorhandene Eiweiss in Bezug auf die Fähigkeit des Zerfalls nicht gleichmässig, sondern wir müssen hier zwischen dem an den Organen und Zellen fester gebundenen Eiweisse, das nur wenig zersetzt wird, und dem die letztern ernährenden Eiweissstrome, der zum grössten Theile stets zerfällt, unterscheiden.

Die ausführliche Mittheilung und Besprechung meiner Versuche und der Ergebnisse derselben nebst einigen weitern Beobachtungen behalte ich mir zur Veröffentlichung an einem andern Orte vor.

Herr Beetz legt vor und bespricht eine Abhandlung von Wilhelm von Bezold:

„Ueber das doppelte Maximum in der Häufigkeit der Gewitter während der Sommermonate."

Als der Verfasser dieser Zeilen das Material zu der vor Kurzem veröffentlichten Abhandlung „Ueber gesetzmässige Schwankungen in der Häufigkeit der Gewitter während langjähriger Zeiträume" [1]) sammelte, that er dies in einer Form, welche zugleich eine Zusammenstellung nach fünftägigen oder anderen kurzen Perioden gestattete.

Eine Darstellung der Jahrescurve der Gewitter (wenigstens für die Sommermonate) nach solchen kurzen Abschnitten schien von besonderem Interesse, da bereits eine früher angestellte Untersuchung [2]) zu dem eigenthümlichen Ergebnisse geführt hatte, dass wenigstens für Bayern die Heftigkeit und Häufigkeit der Gewitter zwei Maxima aufweist, welche durch einen verhältnissmässig gewitterarmen Zeitraum von einander getrennt sind.

Es lag deshalb nahe, zu untersuchen, ob sich dieselbe Erscheinung auch bei anderen als den wenigen dort berücksichtigten Stationen zeige, und ob sie nicht noch deutlicher hervorträte, wenn man anstatt der damals benutzten halbmonatlichen noch kürzere Perioden zu Grunde legt. Zugleich handelte es sich dabei um die Bestätigung oder

---

1) Diese Ber. f. 1874. Sitzg. v. 7. Nov. S. 284 ff.
2) Poggend. Ann. Bd CXXXVI. S. 513–544.

Widerlegung einer Anschauung, welche ich mir inzwischen über die vermuthliche Ursache dieser Erscheinung gebildet hatte. Da die erzielten Resultate im Sinne dieser Vermuthung sprechen, so soll sie später als Hypothese mitgetheilt werden.

Die folgenden Zeilen enthalten nun zunächst die Summen der Gewittertage, welche während fünftägiger Perioden an einigen Stationen im Laufe einer nebenher angegebenen Reihe von Jahren zur Aufzeichnung kamen. Hiebei wurde jedoch nur die Zeit vom 1. Mai bis zum 28. August in Rechnung gezogen, da ausserhalb dieses Zeitraumes die Summen zu niedrig ausfallen, um in ihnen mit Recht den Ausdruck tieferer Gesetzmässigkeit erblicken zu dürfen.

Aus diesen Summen wurden in einer zweiten Zusammenstellung zehntägige und fünfzehntägige gebildet, da man bei kürzeren Beobachtungsreihen den so erhaltenen Zahlen wohl grösseres Gewicht beilegen darf als fünftägigen, welche in solchen Fällen zu sehr von blossen Zufälligkeiten beeinflusst werden müssen.

Solche Betrachtungen über den Werth, welchen man den einzelnen Tabellen beizulegen hat, veranlassten mich, auch unmittelbar die Summen der auf diese Perioden treffenden Gewittertage zu geben und nur nebenher die Anzahl der Jahre beizufügen, während deren die Beobachtungen angestellt wurden. Der Werth, welchen jede Reihe für die Erkenntniss der wahren Jahrescurve besitzt, wird alsdann so ziemlich den mitgetheilten Zahlen direct proportional sein.

Hiebei ist jedoch darauf hinzuweisen, dass eine Untersuchung unter dem eben angedeuteten Gesichtspunkte einen höheren Grad von Zuverlässigkeit besitzt, wie die in der oben genannten Abhandlung durchgeführte, und dass sie nicht in gleichem Maasse mit den dort S. 289 ff. ausführlich dargelegten Mängeln behaftet ist. Dort, wo es sich

um Aufstellung langjähriger Reihen handelt, muss jede Aenderung in der Art der Aufzeichnung, wie sie etwa mit dem Wechsel des Beobachters eintritt, sich empfindlich merkbar machen. Hier ist das ungleich weniger der Fall. Mag auch während des Zeitraumes, über den sich die Angaben erstrecken, der eine oder andere Beobachter den Begriff Gewitter weiter oder enger gefasst haben, auf die relative Häufigkeit während einzelner Theile des Jahres wird dies kaum einen Einfluss äussern, höchstens fallen im Endresultate die Aufzeichnungen des einen Beobachters mehr ins Gewicht als die des anderen. Uebrigens habe ich da, wo ich selbst aus den Originalen geschöpft habe und wo es irgend thunlich war, nur jene Tage in Rechnung gezogen, an denen Donner vernehmbar war [3]).

Die benutzten Quellen sind bereits in der eben angeführten Abhandlung angegeben, wo dies noch nicht der Fall war oder wo neues Material in Betracht gezogen wurde, sollen die erforderlichen Citate hier nachgetragen werden.

Im Folgenden wurden die Stationen in drei Gruppen getheilt. Die erste derselben umfasst die drei russischen Stationen, für welche ich die detaillirten Auszüge gemacht habe, die zweite die deutschen einschliesslich Wien, die dritte die schweizerischen.

Fünftägige Summen konnten in der zweiten Gruppe nur für drei Stationen, nämlich Aschaffenburg und Wien, und für die Hälfte des sonst betrachteten Zeitraumes noch von Leipzig mitgetheilt werden, dagegen wurden die Verheerungen durch Blitz, soweit sie versicherte Gebäude in Bayern betrafen, sowie die Tage, an welchen

---

3) Auf meine älteren Zusammenstellungen für München und den Peissenberg bezieht sich diese Bemerkung nicht, dort sind Gewitter gezählt (a. a. O. S. 534).

solche Beschädigungen eintraten, zu fünftägigen Summen vereinigt und unter den Rubriken „zündende Blitze" und „Tage mit solchen" der zweiten Gruppe angefügt.

Bei den fünfzehntägigen Summen wurden noch die Beobachtungen vom Hohenpeissenberge und von München, die ich schon früher unter diesem Gesichtspunkte bearbeitet hatte, mitberücksichtigt und zwar unter Hinzuziehung der Ergebnisse elf- und zwölfjähriger älterer Beobachtungen, welche man in den „Mannheimer Ephemeriden" findet. Auch wurden die Gewittererscheinungen in Württemberg, welche Hr. v. Plieninger in den „Resultaten aus den vierzigjährigen Beobachtungen etc." [4]) registrirt hat, in gleichem Sinne verarbeitet und dieser Gruppe beigesellt. Diese letztgenannten Aufzeichnungen repräsentiren zwar durchaus kein homogenes Material, scheinen aber doch für eine Frage, wie die vorliegende, verwerthbar.

Der dritten Gruppe wurden neben den von mir zusammengestellten Zahlen noch die zehntägigen Summen für Zürich und Hundwil beigefügt, welche Hr. Denzler in den „Mittheilungen d. naturf. Gesellsch. zu Zürich Bd. II S. 551" veröffentlicht hat.

Zur besseren Uebersicht wurden die Maximalwerthe der einzelnen Reihen durch fette Ziffern hervorgehoben, jedoch nicht jene Zahlen, welche auf den ersten Blick als die grössten erscheinen, sondern jene Stellen, auf welche die Maxima fallen, wenn man den entsprechenden Curven die schärfsten Ecken nimmt. Es wurden nämlich aus je drei aufeinander folgenden Zahlen Mittel gebildet mit doppeltem Gewichte der mittleren Zahl und jene Stellen, welche den Maximalwerthen dieser Mittel entsprachen, durch den Druck hervorgehoben. Diese Mittel selbst wurden nicht mit aufgenommen, um die Tabellen nicht mit

4) Stuttgart 1868.

berechneten Zahlen zu überlasten. Auf diese Weise ist man in der Lage, auch ohne Beigabe gezeichneter Curven den Verlauf der letzteren wenigstens einigermassen zu übersehen:

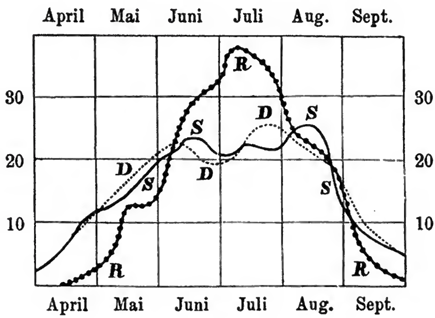
Bei den Gruppen I und III, wo verhältnissmässig homogenes Material zu Grunde liegt, d. h. nur Beobachtungen meteorologischer Stationen, wurden schliesslich noch Summen gebildet. welche in gewisser Hinsicht den Verlauf für den ganzen in Betracht gezogenen Landstrich darstellen. Dieser Begriff ist freilich bei den drei russischen Stationen etwas sehr weit gefasst, was ich hiemit selbst ausdrücklich betone.

Die Anzahl der Beobachtungsjahre ist der dritten Tabelle beigefügt, weil die anderen ohnehin schon ziemlich umfangreich sind.

Endlich findet man in einer letzten Tabelle noch die Summen für die ganzen Monate (nicht für je 30 Tage), um eine Vergleichung der aus dem hier benutzten Materiale fliessenden Zahlen mit den sonst üblichen Zusammenstellungen nach Monaten zu ermöglichen. Die Brandfälle durch Blitz etc. habe ich in diese Tafel nicht mit aufgenommen, da alles hierauf bezügliche in der oben citirten Untersuchung enthalten ist.

Von einer Berechnung der Monatsmittel für die einzelnen Stationen, wie man sie meist anzugeben pflegt, habe ich abgesehen, da solche Zahlen aus den in meiner letzten Abhandlung dargelegten Gründen nur dann Bedeutung besitzen, wenn an sämmtlichen Stationen die Beobachtungen während des nämlichen — nicht nur während eines gleich langen — Zeitraumes angestellt wurden. Uebrigens ist jeder Leser in den Stand gesetzt, sich nach den mitgetheilten Angaben diese Mittel selbst zu berechnen. Dagegen

habe ich für die drei in Betracht gezogenen Gebiete den Verlauf während des Jahres nach Procenten der Gesammtsumme dargestellt, und diese Zahlen auch unter Zuhülfenahme der zehn- und fünfzehntägigen*) Summen durch die nachstehenden Curven versinnlicht. Hiebei ist die auf Russland bezügliche Curve durch *R*, die auf Deutschland treffende durch *D* und endlich die der Schweiz angehörige durch *S* bezeichnet.



Dies vorausgeschickt, sollen nun die Zahlen selbst folgen:

*) Fünfzehntägige, beziehungsweise halbmonatliche, Summen wurden für die deutschen Stationen: Aschaffenburg, München, Peissenberg, Wien gebildet, nicht aber wie bei den Gruppen I und III in die Tabelle mit aufgenommen sondern nur zur Construction der Curve benutzt.

A. Fünftägige

	Mai.						Juni.					
	1—5	6—10	11—15	16—20	21—25	26—30	31—4	5—9	10—14	15—19	20—24	25—29
Katharinenburg	4	5	11	21	16	16	31	33	36	45	43	57
Petersburg	6	6	7	9	10	15	6	10	14	15	14	14
Barnaul	2	3	15	15	11	13	20	23	29	35	**36**	29
Summen:	12	14	33	45	37	44	57	66	79	95	93	100
Wien [5])	8	7	13	10	11	16	15	**14**	20	5	7	15
Aschaffenburg	8	15	20	23	20	26	**32**	25	32	25	24	28
Leipzig [6])	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Zündende Blitze	6	17	41	40	31	33	36	37	**61**	42	40	30
Tage mit solchen [7])	6	8	16	21	19	19	20	24	**29**	21	22	15
Basel	12	26	21	22	22	32	26	28	**34**	35	25	40
Bern	21	27	16	26	26	30	**30**	29	21	25	24	31
Gurzeln	8	2	7	9	12	6	11	4	**14**	10	9	**16**
Sutz	9	11	5	7	9	8	16	**11**	10	15	4	7
Einsiedeln	2	7	4	6	11	3	10	6	7	**13**	7	6
Summen:	52	73	53	70	80	79	93	78	86	**98**	69	100

5) Die auf Wien bezüglichen Angaben finden sich zum Theile zweimal in den Jahresbüchern der k. k. Centralanstalt, nämlich sowohl in dem Bande für den betreffenden Jahrgang, als auch gesammelt in einem Anhange zum Jahrbuche für 1868. Diese beiden Quellen stimmen hinsichtlich der Gewitter nicht immer vollständig überein, und zwar sind in dem Anhange folgende Tage als Gewittertage markirt, die in dem betreffenden Jahrgange nicht erwähnt sind: Der 27. April, 3. 22. 30. Mai,

Summen.

Juli.						August.					
30—4	5—9	10—14	15—19	20—24	25—29	30—3	4—8	9—13	14—18	19—23	24—28
56	59	**62**	57	59	45	35	31	35	26	28	22
29	12	19	**21**	24	14	16	16	14	16	16	9
37	37	29	**36**	40	27	34	23	23	24	21	15
122	108	110	**114**	123	86	85	70	72	66	65	46
6	7	13	**20**	19	11	9	12	11	13	7	8
22	26	**33**	37	17	30	24	22	26	30	22	23
14	18	20	14	**27**	17	19	23	13	19	19	14
29	49	25	51	62	**77**	54	53	24	56	26	27
17	23	16	24	25	28	**28**	27	18	25	20	15
39	33	31	28	32	38	39	37	**36**	43	24	18
21	26	30	**32**	28	25	24	25	30	**39**	21	21
7	10	6	18	11	17	**13**	16	11	9	14	3
14	**15**	11	8	12	10	14	9	12	**13**	16	6
8	16	**12**	11	6	12	12	**17**	19	9	6	10
89	100	90	97	89	102	102	104	**107**	113	81	58

13. Juli, 3. 9. Aug., 21. 22. Sept. 25. Oct. 1864, ferner der 23. Juli, 2. Aug. 1865. Dagegen sind im Anhange ausgelassen: Der 19. Juli, 27. Oct. 1864, der 28. April, 10. 11. Juni, 9 10. 12. 22. 25. 26. 27. Juli, 3. Aug. 1865.

6) Jelinek, Zeitschr. IX, 128.

7) Hierunter waren die an zündenden Blitzen reichsten Tage der 17. Aug. 56 mit 8, der 17. Aug. 63 ebenfalls mit 8 und der 23. Juli 63 mit 22 Fällen in den verschiedensten Gegenden Bayerns.

B. Zehntägige Summen.

	Mai.			Juni.			Juli.			August.		
	1–10	11–20	21–30	31–9	10–19	20–29	30–9	10–19	20–29	30–8	9–18	19–28
Katharinenburg .	9	32	32	64	81	100	115	**119**	104	66	61	50
Petersburg . .	12	16	25	16	29	28	41	**40**	38	32	30	25
Barnaul . . .	5	30	24	43	64	65	**74**	65	67	57	47	36
Summen:	26	78	81	123	174	193	230	**224**	209	155	138	111
Wien	15	23	27	**29**	25	22	13	33	**30**	21	24	15
Aschaffenburg .	23	43	46	57	**57**	52	48	**70**	47	46	56	45
Leipzig . . .	—	—	—	—	—	—	32	34	**44**	42	32	33
Zündende Blitze	23	81	64	73	**103**	70	78	76	**139**	107	80	53
Tage mit solchen	14	37	38	44	**50**	37	40	40	53	**55**	43	35

	Mai.			Juni.			Juli.			August.		
	1—10	11—20	21—30	31—9	10—19	20—29	30—9	10—19	20—29	30—8	9—18	19—28
Basel	38	43	54	54	69	65	**72**	59	70	**76**	79	42
Bern	48	42	56	**59**	46	55	47	**62**	53	49	**69**	42
Gurzeln	10	16	18	15	24	**25**	17	24	**28**	29	20	17
Sutz	20	12	17	**27**	25	11	**29**	19	22	23	**25**	22
Einsiedeln	9	10	14	16	**20**	13	24	23	18	**29**	28	16
Zürich[8])	66	74	102	114	**155**	138	102	121	122	**136**	155	112
Hundwil[9])	21	25	30	**41**	33	35	35	40	**34**	43	30	24
Summen:	212	222	291	326	**372**	342	326	348	347	**385**	406	275

8) 90jährig.

9) 31jährig. Die Zeiträume, auf welche sich die Angaben von Zürich und Hundwil beziehen, zeigen gegen die in der Aufschrift bezeichneten eine Verschiebung von einem Tage, d. h. die Decaden beginnen mit dem 2.—11. Mai etc.

C. Fünfzehntägige Summen.

	Mai.		Juni.		Juli.		August.		Beobachtungsjahre.	Anzahl der Beobacht.-Jahre.
	1—15	16—30	31—14	15—29	30—14	15—29	30—13	14—28		
Katharinenburg . . .	20	53	100	145	**177**	161	101	76	1837—68	32
Petersburg	19	34	30	43	60	**59**	46	41	1837—40, 1842—68	31
Barnaul	20	39	72	100	**103**	103	80	60	1838—62, 1864—68	30
	59	126	202	288	**340**	323	277	177		
Wien	28	37	**49**	27	26	**50**	32	28	1848—67	20
Aschaffenburg . . .	43	69	**89**	77	81	**84**	72	73	1833—73	41
Peissenberg	136	151	**191**	170	190	**229**	212	169	1781—92 u. ausserdem 52 Jahre*)	64
München	37	68	**64**	65	62	**80**	81	57	1781—88, 1790—92 u. noch 19 Jahre*)	30
Zündende Blitze . .	64	104	**134**	112	103	**190**	131	109	1844—65	22
Tage mit solchen . .	30	59	**73**	58	56	77	**73**	60		
Gewitter in Württemberg	16	23	**38**	25	17	29	**23**	21	1855—64	10

	Mai.		Juni.		Juli.		August.		Beobachtungsjahre.	Anzahl der Beobacht.-Jahre.
	1—15	16—30	31—14	15—29	30—14	15—29	30—13	14—28		
Basel	59	76	88	100	103	**98**	112	85	1755—1803	49
Bern	64	82	**80**	80	77	**85**	79	81	1760—65, 1826—70	51
Gurzeln	17	27	29	35	23	**46**	40	26	1767—84	18
Sutz	25	24	37	26	**40**	30	**35**	35	1785—1801	17
Einsiedeln	13	20	23	26	36	29	**48**	25	1818—42	25
	178	229	257	267	279	**288**	**314**	252		

*) Anmerkung. Die Zahlen für den Peissenberg und für München, sowie für die Gewitter in Württemberg sind nicht genau fünfzehntägige Summen, sondern halbmonatliche, wie sie in der schon öfters citirten Abhandlung in Poggend. Ann. gebildet wurden, und hier nur eine Ergänzung durch ältere Beobachtungen erhalten haben. Ebenda findet man auch den genauen Nachweis über die der neueren Reihe zu Grunde liegenden Jahre.

Monats-

	Januar	Februar	März	April	Mai
Katharinenburg	—	—	—	6	78
Petersburg . .	—	—	—	4	54
Barnaul . . .	—	—	—	2	61
Summen	—	—	—	19	193
In Procenten der Hauptsumme	—	—	—	1,0	10,4
Wien	2	—	2	16	67
Aschaffenburg .	7	5	12	45	118
Peissenberg . .	6	9	17	116	287
München . . .	—	1	2	53	105
Summen	15	15	33	230	577
In Procenten etc.	0,4	0,4	0,9	6,7	16,7
Basel	3	1	5	47	138
Bern	—	1	1	65	149
Gurzeln . . .	1	—	1	18	45
Sutz	—	2	3	17	52
Einsiedeln . .	—	—	1	5	34
Zürich . . .	4	8	18	131	251
Hundwil . . .	1	—	9	32	77
Summen	9	12	38	315	746
In Procenten etc.	0,2	0,2	0,8	6,6	15,7

Summen.

Juni	Juli	August	Septbr.	October	Novbr.	Decbr.
253	334	179	22	2	—	—
79	116	91	19	1	2	—
175	213	137	20	3	—	—
507	663	407	61	6	2	—
27,4	35,8	22,0	3,3	0,3	0,1	—
73	70	58	18	6	1	—
165	171	146	51	15	4	5
358	419	381	139	27	4	8
129	142	138	29	11	6	2
725	802	723	237	59	15	15
21,0	23,3	20,9	7,9	1,7	0,4	0,4
192	215	186	66	9	4	—
163	166	163	63	10	2	1
63	74	65	19	1	—	—
64	73	68	23	6	—	—
50	70	70	14	8	—	—
407	362	401	118	21	10	4
109	112	97	18	2	—	—
1048	1072	1050	321	57	16	5
22,1	22,7	22,2	6,8	1,2	0,3	0,1

Betrachtet man die hier mitgetheilten Zahlen, so erkennt man sofort, dass das in der Einleitung erwähnte doppelte Maximum in der Häufigkeit der Gewitter, wie es nach dem sparsamen Materiale, welches der in Poggendorff's Annalen veröffentlichten Abhandlung zu Grunde lag, sich vermuthen liess, thatsächlich der Ausdruck einer tieferen Gesetzmässigkeit ist.

Besonders schlagend tritt dies in Deutschland hervor (Wien eingerechnet), wo es sich sowohl in den fünftägigen, als auch in den zehn- und fünfzehntägigen Summen mit grösster Regelmässigkeit erkennen lässt, und erst bei noch längeren Perioden sich verwischt.

Bei den russischen Stationen Petersburg und Barnaul muss man nach Pentaden gruppiren, wenn die beiden Maxima noch bemerkbar sein sollen, bei Katharinenburg entdeckt man selbst in diesem Falle kaum mehr eine Andeutung hievon. Dabei ist es auffallend, dass diese Maxima bei den ebenerwähnten Orten viel näher aneinander rücken als in Deutschland.

Die Schweizer Stationen zeigen die Erscheinung nicht in so regelmässiger Weise wie die deutschen, sondern sie ergeben wenigstens bei fünftägigen Perioden meistens noch ein drittes intermediäres Maximum. Dies mag theils in den eigenthümlichen Localeinflüssen seinen Grund haben, welche in der Schweiz stärker hervortreten müssen als anderwärts, theils darin, dass die Anzahl der Beobachtungsjahre für einige der benutzten Stationen eine verhältnissmässig geringe ist. Wenigstens schliessen sich die Ergebnisse der langjährigen Beobachtungen von Zürich und Hundwil, wie sie von Hrn. Denzler zusammengestellt wurden, sehr gut an die deutschen an, und auch in den zehntägigen Gesammtsummen für alle Schweizer Stationen sind die beiden Maxima trefflich markirt.

Dabei rücken diese Maxima in der Schweiz noch weiter auseinander als in Deutschland.

Uebrigens sind diese beiden Maxima in der Schweiz sogar schon in den Monatssummen leise angedeutet; denn wenn in der letzten Tafel der Juli für diese Stationen mit der höchsten Summe erscheint, so rührt dies nur daher, dass er um einen Tag mehr besitzt, als der Juni, auf den einzelnen Tag im Juli treffen in der Schweiz beinahe genau so viele Gewitter als auf einen Junitag, so dass eine 30 tägige Summen darstellende Curve in ihrem höchsten Theile einen vollkommen horizontalen Verlauf zeigen würde.

Schenkt man diesem Auseinandertreten der Maxima bei der Annäherung an wärmere Gegenden Aufmerksamkeit, so kommt man unwillkürlich auf die Vermuthung, dass diese Erscheinung um so prägnanter zu Tage treten müsse, je mehr man in demselben Sinne weiter schreitet, und dass sowohl in Südeuropa als besonders in den Tropengegenden schon die Zusammenstellungen nach ganzen Monaten hinreichen müssen, um dieselbe erkennen zu lassen.

Wirklich bestätigen die wenigen in dieser Hinsicht vorhandenen Zahlen, die sich übrigens meist nur auf die Beobachtungen weniger Jahre stützen, diese Annahme, wie aus der folgenden Tabelle erhellt.

Mittlere Gewittersummen.

	Mai	Juni	Juli	August	Septbr.	Octbr.	Quelle.
Marseille . . .	0,7	**1,2**	1,0	**1,8**	1,7	1,3	Kämtz. II. S. 509.
Rom	3,8	**5,3**	3,7	5,8	**6,4**	5,4	" " "
Madrid	**5,3**	4,8	3,2	**4,0**	3,1	1,6	Jelinek. Ztschft. VIII. 188.
Ostküste der Adria	1,60	**3,85**	3,25	**3,90**	2,95	2,75	" " VI. 57.
Athen [10]) . . .	13	13	**22**	18	24	**28**	Mommsen. Griech. Jahreszeiten. Schleswig 1873.
Janina	**7,4**	5,8	**6,6**	5,2	3,1	3,7	Kämtz. a. a. O.
Biskra	0,2	**0,8**	0,7	**3,3**	1,5	0,2	Jelinek. Ztschft. VIII. 107.
Abyssinien . . .	56,2	**69,0**	48,0	47,2	**70,0**	19,5	Mém. d. savants étrang. Sc. mathèm. et phys. Tom. XIII. 1862.

10) Summen für 12 Jahre.

Diese Zahlen unterstützen auf's Deutlichste die eben ausgesprochene Vermuthung und führen im Zusammenhalte mit dem Obigen zu dem Satze:

Die Gewittererscheinungen zeigen im Allgemeinen während der Sommermonate auf der nördlichen Hemisphäre zwei Maxima. Diese Maxima rücken einander um so näher, je mehr man sich von den Tropen entfernt. Trotzdem können sie nicht nur für Deutschland schlagend nachgewiesen werden, sondern sind bei Zugrundelegung von fünftägigen Summen sogar in Barnaul und Petersburg noch deutlich kenntlich. Unter den untersuchten Orten findet sich nur ein einziger, der selbst bei fünftägigen Summen nur mehr ein Maximum besitzt, und dies ist Katharinenburg, dessen Klima wohl auch weniger von den meteorologischen Vorgängen der Tropenwelt beeinflusst wird, als das von irgend einem der übrigen in Betracht gezogenen Punkte.

Die Erkenntniss dieser Thatsache schliesst die Erklärung selbst in sich.

In den Tropengegenden hat man streng genommen zweimal des Jahres Sommer, wie aus den von Dove entworfenen Curven für die jährliche Periode der Temperatur schlagend hervorgeht. Diese beiden Maxima der Temperatur, die sich bei der Entfernung von den Tropen ausserordentlich rasch einander nähern, um in höheren Breiten zu einem einzigen zu verschmelzen, treten in der Häufigkeit der Gewitter viel lebhafter hervor, und sind bei

dieser Erscheinung sogar in Barnaul und Petersburg noch nachweisbar.

Man wird demnach nicht fehlgehen, wenn man in diesem doppelten Maximum der Gewittererscheinungen, das bei uns noch so deutlich auftritt, einen Nachklang der beiden tropischen Sommer (Wärmemaxima) erblickt.

Verzeichniss der eingelaufenen Büchergeschenke.

Vom naturwissenschaftlichen Verein der Rheinpfalz in Dürkheim a. d. H.:

a) XXX.—XXXII. Jahresbericht der Pollichia. 1874. 8.
b) Nachtrag zum XXVIII. und XXIX. Jahresbericht der Pollichia. Newton und das Gesetz der Schwere. Von D. G. F. Koch. 1872. 8.

Von der deutschen geologischen Gesellschaft in Berlin:

Zeitschrift. XXVI. Bd. 1874. 8.

Von der naturforschenden Gesellschaft Graubündens in Chur:

Jahresbericht. Neue Folge. XVIII. Jahrgang 1873/74. 8.

Von der astronomischen Gesellschaft in Leipzig:

Vierteljahrsschrift. X. Jahrg. 1875. 8.

Von der Direzione del Cosmos in Turin:

Cosmos. Vol. II. VII—IX. 1874. 8.

Vom Institut Royal Grand-Ducal in Luxemburg:

a) Publications. Tom. XIV. 1874. 8.
b) Observations Météorologiques par F. Reuter. Vol. X. 1874. 8.

Vom physikalischen Central-Observatorium in St. Petersburg:

a) Repertorium für Meteorologie. Von Dr. Heinrich Wild. Bd. IV. 1874. gr. 4.
b) Annales de L'Observatoire physique central de Russie publiées par H. Wild. Année 1869. gr. 4.
c) Die Zeitbestimmung vermittelst des tragbaren Durchgangsinstruments im Verticale des Polarsterns. Von W. Döllen. 1874. gr. 4.

Von der Royal Society in Tasmania:
Monthly Notices of Papers and Proceedings, for 1873. 8.

Vom Bureau de la Recherche géologique de la Suede in Stockholm:
a) Carte géologique de la Suède. Livr. 50—53, accompagnées de renseignements. 1874. Fol.
b) Glaciala bildningar; af Otto Gumaelius Sveriges I. 1874. 8.
c) Om Rullstens bildningar af David Hummel. 1874. 8.

Von der k. k. Gesellschaft der Aerzte in Wien:
Medizinische Jahrbücher. Jahrg. 1875. 8.

Von der k. k. zoologisch-botanischen Gesellschaft in Wien:
Verhandluugen. Jahrg. 1874. Bd. 24. 8

Von der naturforschenden Gesellschaft in Görlitz:
Abhandlungen. Bd. XV. 1875. 8.

Von der k. k. Sternwarte in Wien:
Annalen. 3. Folge. Bd. 23. Jahrg. 1873. 8.

Vom Verein für Naturkunde zu Fulda:
Bericht über die Vereinsjahre 1869/75, herausgegeben von O. Speyer. 8.

Vom naturwissenschaftlich-medizinischen Verein in Innsbruck:
Berichte. V. Jahrg. 1874. 8.

Von der k. k. Central-Anstalt für Meteorologie und Erdmagnetismus in Wien:
Jahrbücher. Neue Folge. X. Bd. Jahrg 1873. 4.

Von der k. k. geologischen Reichsanstalt in Wien:
a) Jahrbuch. Jahrg. 1875. Bd. XXV. 4.
b) Verhandlungen. 1875. 4.
c) Abhandlungen. Bd. VIII. 1875. Fol.

Von der anthropologischen Gesellschaft in Wien:
Mittheilungen. Bd. V. 1875. 8.

Vom Verein für naturwissenschaftliche Unterhaltung in Hamburg:
Verhandlungen 1871—74. 8.

Von der Senkenbergischen naturforschenden Gesellschaft in Frankfurt a/M.:
Mineralogische Notizen von Friedr. Hessenberg. Neue Folge. Heft X. 1875. 4.

Von der Société Linnéenne in Lyon:
Annales. Nouv. Série. Tom. 20. 21. (Année 1873. 1874.) 8.

Von der Académie des sciences, belles-lettres et arts in Lyon:
Mémoires. Classe des Sciences. Tom. 20. 1873—74. 8.

Von der Società italiana di scienze naturali in Mailand:
a) Atti. Vol. XVII. 1874—75. 8.
b) Mémorie. Tomo III. 1873. 4.

Von der R. Geological Society of Ireland in Dublin:
Journal. Vol. XIV. 1874. 8.

Von der Geological Society in London:
a) The quarterly Journal. Vol. XXXI. 1875. 8.
b) List. 1874. 8.

Von der Geological Society in Glasgow:
Transactions. Vol. V. 1875. 8.

Von der R. Astronomical Society in London:
Memoirs. Vol. 40. 1874—75. 4.

Von der Chemical Society in London:
Journal. 1875. 8.

Von der Société des sciences physiques et naturelles in Bordeaux:
Mémoires. Tom. X. 1875. 8.

Vom Institut national Genevois in Genf:
Bulletin. Tom. 20. 1875. 8.

Von der Société de géographie in Paris:

Bulletin. 1875. 8.

Von der Société botanique de France in Paris:

Bulletin. Tom. XXII. 1875. 8. (Revue bibliograph. A.)

Vom Radcliffe Observatory in Oxford:

Radcliffe Observations. Vol. XXXII. 1872. 8.

Vom Reale Istituto Lombardo di Scienze e Lettere in Mailand:

a) Memorie. Classe di Lettere e scienze matematiche e naturali. Vol. XIII. 1874. 4.
b) Atti della fondazione scientifica Cagnola. Vol. VI. Anno 1872. 8.

Von der mineralogischen Gesellschaft in St. Petersburg:

a) Materiali dlä Geologiy Rossiy. Bd. IV. 1872. 8.
b) Verhandlungen. II. Serie. Bd. IX. 1874. 8.

Vom Herrn Rudolph Wolf in Zürich:

Astronomische Mittheilungen. XXXVII. 1874. 8.

Vom Herrn A. Kölliker in Würzburg:

Ueber die Entwicklung der Graaf'schen Follikel der Säugethiere. 1874. 8.

Vom Herrn G. Neumayer in Berlin:

Anleitung zu wissenschaftlichen Beobachtungen auf Reisen. 1875. 8.

Vom Herrn C. G. Giebel in Berlin:

Zeitschrift für die gesammten Naturwissenschaften. Neue Folge 1874. Bd. X. 1874. 8.

Vom Herrn P. De Tchihatchef in Paris:

La Végétation du globe. Tom. I. 1875. 8.

Vom Herrn P. Bleeker in Amsterdam:

a) Révision des Espèces de Dentex, Synagris, Gymnocranius, Gnathodentex et Pentapus. 1873. 4.
b) Révision des Espèces des genres Lutjanus et Aprion. 1873. 4.
c) Révision des Espèces du Groupe des Epinephelini. 1873. 4.
d) Sur les Espèces de la famille des Cirrhitéoïdes. 1874. 4.
e) Révision des Espèces de la famille des Mulloïdes. 1874. 4.
f) Mémorie sur les Sciénoïdes et les Sillaginoïdes. 1874. 4.
g) Révision des Espèces de la famille des Synancéoïdes. Harlem 1874. 4.
h) Révision des Espèces d'Ambassis et de Parambassis. Harlem 1874. 4.
i) Révision des Espèces du groupe des Apogonini. Harlem 1874. 4.
k) Sur le genre Parapristipoma. La Haye 1872. 8.
l) Esquisse d'un système naturel des Gobioïdes. La Haye 1873. 8.
m) Sur les espèces de la famille des Nandoïdes. La Haye 1873.
n) Sur les espèces de la famille des Opisthognathoïdes. La Haye 1873. 8.
o) Notice sur les genres Amblyeleotris, Valenciennèsia et Brachyeleotris. 1875. 8
p) Typi nonnulli generici piscium neglecti. 1875. 8.

Vom Herrn Otto Struve in St. Petersburg:

a) Observations de Pulkova. Vol. VI. 1873. gr. 4.
b) Jahresbericht, am 27. Mai 1874 dem Comité der Nicolai-Hauptsternwarte abgestattet. 1874. 8.

Vom Herrn Alexis Jordan in Lyon:

Remarques des Espèces végétales affines. 1873. 8.

Vom Herrn Hermann Kolbe in Leipzig:

Journal für praktische Chemie. 1875. 8.

Vom Herrn C. G. Reuschle in Stuttgart:

Tafeln complexer Primzahlen. Berlin 1875. 4

Vom Herrn Alex. Ecker in Freiburg i/Br.:

a) Ueber eine menschliche Niederlassung aus der Rennthierzeit im Löss des Rheinthales bei Munzingen unweit Freiburg. Braunschweig 1875. 4.

b) Einige Bemerkungen über einen schwankenden Charakter in der Hand des Menschen. Braunschweig 1875. 4.
c) Kleine embryologische Mittheilungen. 1875. 8.
d) „ craniologische „ 1875. 8.

Vom Herrn E. Regel in St. Petersburg:

a) Alliorum adhuc cognitorum monographio. 1875. 8.
b) Gartenflora. Allgemeine Monatsschrift. Stuttgart 1875. 8.

Vom Herrn Gustavus Hinrichs in Jowa City:

The Principles of Chemistry. Davenport 1874. 8.

Vom Herrn Wenzel Gruber in St. Petersburg:

Monographie über die Ossicula sesamoidea in den Ursprungssehnen der Köpfe des Musculus gastrocnemius bei dem Menschen und den Säugethieren. 1875. 4.

Vom Herrn Santo Garovaglio in Pavia:

a) Tentamen dispositionis methodicae lichenum in Longobardia nascentium. Prolegomena und Sectio I—IV. Mediolani 1865—68. 4.
b) De Pertusariis Europae mediae commentatio. Mediolani 1871. 4.
c) De lichenibus endocarpeis mediae Europae commentarius. Mediolani 1872. 4.
d) Thelopsis, Belonia, Weitenwebera et Limboria. Mediolani 1868. 4.
e) Manzonia Cantiana, novum lichenum genus. Mediolani 1866. 4.
f) Octona lichenum genera adhuc controversa. Mediolani 1868. 4.
g) Descrizione di una nuova specie di sensitiva arborea. Milano 1869. 4.
h) Archivio triennale del laboratorio di botanica crittogamica presso la R. Università di Pavia. Milano 1874. 8.
i) Sui microfiti della ruggine del grano. Milano 1874. 8.
k) Del brusone o carolo del riso. Milano 1874. 8.
l) La Normandina Jungermanniae lichene della tribu degli Endocarpi. Firenze 1870. 8.
m) Notizie sulla vita e sugli scritti del Dott. Carlo Vittadini. Milano 1867. 8.
n) Sulla Placidiopsis grappae, nuovo genere di licheni. Milano 1870. 8.
o) Sui più recenti sistemi lichenologici memoria. 1865. 8.

p) R. Decreto 26 Marzo 1871 con cui si istituisce in Pavia un laboratorio di botanica crittogamica. 1871. 8.

q) Relazione della visita eseguita nel giorno 20 Giugno 1873 al laboratorio di botanica crittogamica prosso la R. Università di Pavia della Commissione nominata a quest' uopo dalla Direzione centrale della Società agraria di Lombardia. 1873. 8.

Vom Herrn Giovani Celoria in Mailand:

Sull' Eclissi Solare totale del 3 Giugno 1239. 1875. 4.

Fig. I.

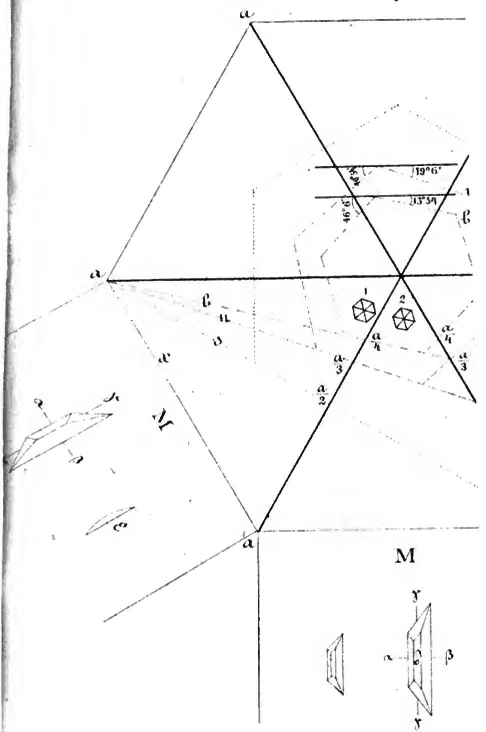
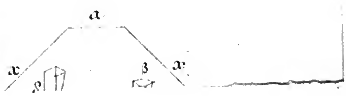


Fig. II.



Sitzung vom 3. Juli 1875.

Mathematisch-physikalische Classe.

Herr Bauer theilt mit:

„Bemerkungen über Reihen nach Kugelfunktionen und insbesondere auch über Reihen, welche nach Produkten oder Quadraten von Kugelfunktionen fortschreiten, mit Anwendung auf Cylinderfunktionen.

Bei den vielfachen Untersuchungen, welche in den letzten Jahren über die Bessel'schen oder Cylinder-Funktionen angestellt wurden, haben sich unter anderen auch sehr elegante Entwicklungen ergeben, welche nach Produkten oder Quadraten dieser Funktionen fortschreiten. *) Es lag daher nahe, auch bei den verwandten Kugelfunktionen nach Entwicklungen dieser Art sich umzusehen. Einzelnes, was sich mir unter diesem Gesichtspunkte dargeboten, findet sich in Folgendem zusammengestellt.

---

*) Lommel, „Studien über die Bessel'schen Funktionen." Leipzig 1868. § 12 u. 15.

C. Neumann, „Theorie der Bessel'schen Funktionen." Leipzig 1867. Letzterer hat diesem Gegenstand noch einen besonderen Aufsatz gewidmet, „Ueber die Entwicklung einer Funktion nach Quadraten und Produkten der Fourier-Bessel'schen Funktionen." Ber. d. kgl. sächs. Ges. d. Wiss. 1869, abgedruckt in den math. Anm. Bd. III. (1871). S. 531.

Die n^{te} Kugelfunktion von $x = \cos\Theta$ sei bezeichnet durch $P_n(x)$ oder $P_n(\cos\Theta)$ oder kurz durch P_n. Ebenso bezeichne Q_n die n^{te} Kugelfunktion 2^{te} Art von x, so ist

$$Q_n = \frac{1}{2} P_n \log\frac{x+1}{x-1} - R_n$$

In diesem Ausdruck bezeichnet R_n ein Polynom von x vom Grade $n-1$, welches sich durch die Polynome P_n in der Form darstellen lässt

$$R_n = \frac{2n-1}{1\cdot n} P_{n-1} + \frac{2n-5}{3(n-1)} P_{n-3} + \frac{2n-5}{5(n-2)} P_{n-5} + \cdots$$

die Reihe bis P_0 oder P_1 incl. fortgesetzt.

Es lässt sich aber noch eine andere Formel für R_n gewinnen, welche aus Produkten von je zwei P zusammengesetzt ist. Man findet nämlich für die erzeugende Funktion von R_n, d. i. die Summe $\sum R_n r^n$ den Ausdruck

$$\sum R_n r^n = (1-2rx+r^2)^{-\frac{1}{2}} \int_0^r (1-2rx+r^2)^{-\frac{1}{2}} \delta\, r\,.$$

Setzt man hierin für $(1-2rx+r^2)^{-\frac{1}{2}}$ die Reihe $\sum P_n r^n$ ein, so erhält man sofort die Gleichung *)

$$R_n = \frac{1}{n} P_0 P_{n-1} + \frac{1}{n-1} P_1 P_{n-2} + \frac{1}{n-2} P_2 P_{n-3} + \cdots + 1\cdot P_{n-1} P_0$$

---

*) Diese Entwicklung von R_n ist, wie ich nachträglich bemerkte, schon in einer allgemeineren Formel von Herrn Christoffel, „Ueber die Gauss'sche Quadratur" Journ. v. Borchardt, Bd. 55 (1858) S. 72 inbegriffen, während die Formel für $\sum R_n r^n$, aus welcher sich diese Entwicklung unmittelbar ergibt, bereits in meiner Abhandlung „Von den Integralen gewisser Differentialgleichungen etc." München 1857. S. 13 sich findet, in welcher überhaupt mehrere von den Resultaten, zu welchen Herr Christoffel in seiner eben erwähnten Abhandlung gelangte, wie z. B. die Formel für die Coefficienten der Gauss'schen Quadratur (Gl. 37, S. 69 der Abh.) und ebenso auch die von Herrn Mehler in seinen „Be-

Diese Formel für R_n lässt sich nun benützen zur Bestimmung des Werthes des Integrals

$$\int_{-1}^{+1} P_m P_n P_p \, dx,$$

womit dann zugleich die Entwicklung des Produkts von zwei Kugelfunktionen $P_m P_n$ in eine Reihe von Kugelfunktionen gegeben ist.

Aus der ersten Formel für R_n folgt nach dem bekannten Gesetze von Reihenentwicklungen dieser Art, dass

$$\int_{-1}^{+1} R_n P_m \, dx = \frac{4}{(n-m)(n+m+1)}$$

wenn $m < n$ und m, n ungleichartig sind, während

$$\int_{-1}^{+1} R_n P_m \, dx = o$$

wenn $m \geqq n$ oder m, n gleichartig sind. Multiplicirt man demnach die zweite Gleichung für R_n nach und nach mit P_{n-1}, P_{n-3}, $\cdots$ und integrirt zwischen den Grenzen ± 1, so erhält man eine Reihe von Gleichungen zwischen Integralen obiger Form. Mit Hilfe dieser Gleichungen in Verbindung mit der bekannten Relation, welche drei aufeinanderfolgende P aneinander knüpft

$$(n+1)P_{n+1} - (2n+1) + P_n + nP_{n-1} = o,$$

ergibt sich vom spezielleren Falle zum allgemeineren aufsteigend, folgender Werth für obiges allgemeine Integral:

---

merkungen zur Theorieder mechanischen Quadratur" Journ. v. Borch. Bd. 63 (1864) S. 156 gefundene Entwicklung von R_n nach Potenzen von $x - 1$, sowie dessen Darstellung von $P_n \log \frac{x+1}{x-1} - R_n$ als n^{ter} Differentialcoefficient von $(x^2-1)^n \log \frac{x+1}{x-1}$ bereits enthalten sind.

$$\int_{-1}^{+1} P_m P_n P_p \, dx =$$

$$2 \cdot \frac{1 \cdot 2 \cdot 3 \cdots k}{3 \cdot 5 \cdot 7 \cdots 2k+1} \cdot \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \cdots 2k-2m-1}{1 \cdot 2 \cdot 3 \cdots k-m} \cdot \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \cdots 2k-2n-1}{1 \cdot 2 \cdot 3 \cdots k-n}$$
$$\cdot \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \cdots 2k-2p-1}{1 \cdot 2 \cdot 3 \cdots k-p}$$

wo k die halbe Summe der Indices, also $m + n + p = 2k$ ist. Hiebei ist vorausgesetzt, dass die Summe der Indices eine gerade Zahl ist, und keiner der Indices grösser ist, als die Summe der beiden anderen. Ist die Summe $m + n + p$ ungerade, so ist der Werth des Integrals selbstverständlich $= o$ und ebenso ist das Integral $= o$, sowie ein Index grösser ist, als die Summe der zwei anderen; denn denkt man sich $P_m P_n$ in eine Reihe nach Kugelfunktionen entwickelt, so ist das höchste Glied der Entwicklung P_{m+n} und das Integral muss mithin verschwinden, sowie $p > m + n$ ist, da bekanntlich $\int_{-1}^{+1} P_r P_s \, dx = o$ ist, ausser wenn $r = s$.

Setzt man $m = n$, $p = 2s$, so reducirt sich das Integral auf

$$\int_{-1}^{+1} P^2_n P_{2s} dx = 2 \left(\frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \cdots 2s-1}{1 \cdot 2 \cdot 3 \cdots s} \right)^2 \cdot \frac{n-s+1 \cdot n-s+2 \cdots n+s}{2n-2s+1 \cdot 2n-2s+3 \cdots 2n+2s+1}$$

Mittelst dieser Integrale lassen sich nun die Produkte und Quadrate dieser Polynome P in eine Reihe solcher Polynome entwickeln und man hat z. B.

$$P^2_n = \frac{1}{2n+1} P_o + 5 \cdot \frac{n(n+1)}{2n-1 \cdot 2n+1 \cdot 2n+3} \cdot P_2 + \cdots$$
$$+ (4n+1) \left(\frac{1 \cdot 3 \cdots 2n-1}{1 \cdot 2 \cdots n} \right)^2 \cdot \frac{1 \cdot 2 \cdots 2n}{3 \cdot 5 \cdots 4n+1} P_{2n} \cdot$$

Man ersieht indessen, dass diese Entwicklungen für Produkte und Quadrate von Kugelfunktionen sich nicht

einfach genug gestalten, um eine allgemeinere Anwendung zu gestatten und ich beschränkte mich desshalb auch in Bezug auf die Herleitung obigen Integrals auf die gegebenen Andeutungen, zumal diese Herleitung selbst keineswegs sehr einfach ist.

Immerhin kann obiges Integral dazu dienen, wenn für eine Funktion f(x) eine Entwicklung nach Produkten oder Quadraten von Kugelfunktionen P gefunden wurde, hieraus die Entwicklung derselben Funktion nach den Kugelfunktionen P selbst zu finden: denn es ist dann auch das Integral $\int_{-1}^{+1} f(x)\, P_n\, dx$ in Reihenform gegeben und somit die Coefficienten dieser Entwicklung bestimmt.

§ 2

Man kann nun aber auf anderem Wege sehr leicht aus einer gegebenen Entwicklung nach Kugelfunktionen P eine andere in gewissem Sinne allgemeinere Entwicklung derselben Art ableiten, welche nebenbei auch zu Entwicklungen nach Quadraten von Kugelfunktionen führt.

Ist $\cos\gamma = \cos\Theta\cos\Theta' + \sin\Theta\sin\Theta'\cos(\varphi - \varphi')$ mithin

$$(1 - 2\alpha\cos\gamma + \alpha^2)^{-\frac{1}{2}} = \sum P_n(\cos\gamma)\cdot\alpha^n$$

und Y_n irgend eine Kugelfunktion erster Art und n^{ter} Ordnung von den zwei Winkeln Θ, φ, so ist bekanntlich

$$\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} Y_n P_m(\cos\gamma)\sin\Theta d\Theta d\varphi = o$$

wenn $m \gtrless n$, hingegen, wenn $m = n$

$$\int_0^\pi \int_0^{2\pi} Y_n P_n (\cos \gamma) \sin \Theta d\Theta d\varphi = \frac{4\pi}{2n+1} Y'_n$$

wo Y'_n das ist, was Y_n wird, wenn man darin Θ', φ' statt Θ, φ setzt. Ist mithin $f(\cos \Theta)$ irgend eine Funktion von $\cos \Theta$, für welche die Entwicklung statt hat

$$f(\cos \Theta) = \sum A_n P_n (\cos \Theta),$$

so hat man

$$\int_0^\pi \int_0^{2\pi} Y_n f(\cos \gamma) \sin \Theta d\Theta d\varphi = \frac{4\pi}{2n+1} A_n Y'$$

Nun gehört zu den Kugelfunktionen Y_n auch als spezieller Fall die Funktion einer Variablen $P_n (\cos \Theta)$. Substituirt man diese in die vorige Gleichung, so wird

$$\int_0^\pi \int_0^{2\pi} P_n (\cos \Theta) \cdot f(\cos \gamma) \sin \Theta d\Theta d\varphi = \frac{4\pi}{2n+1} A_n P_n (\cos \Theta')$$

Hieraus und aus dem Gesetze, nach welchem in der Entwicklung einer Fnnktion nach Polynomen P_n die Coefficienten gebildet sind, geht hervor, dass

$$\frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} f(\cos \gamma) d\varphi = \sum A_n P_n P'_n \qquad \text{(A}$$

wo P_n, P'_n für $P_n (\cos \Theta)$ und $P_n (\cos \Theta')$ gesetzt ist.

Setzt man in A.) $P_n (\cos \gamma)$ an die Stelle $f(\cos \gamma)$, so erhält man den schon von Legendre gegebenen Satz

$$\frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} P_n (\cos \gamma) d\varphi = P_n P'_n$$

Mittelst der Gl. A.) lässt sich aus jeder Entwicklung nach Polynomen P_n eine andere ableiten, welche nach

Produkten $P_n P'_n$ oder wenn man $\Theta' = \Theta$ setzt, nach Quadraten von P_n fortschreitet. Einige Entwicklungen, die sich auf diese Weise ergeben, mögen hier angeführt sein.

1. Setzen wir zunächst $f(\cos\gamma) = (1 - 2\alpha\cos\gamma + \alpha^2)^{-\frac{1}{2}}$ so ist das Integral in A.) ein vollständiges elliptisches Integral erster Gattung und man erhält nach einfachen Umformungen

$$\frac{2}{\pi\cdot\sqrt{a+b}}\int_0^{\frac{\pi}{2}}\frac{d\psi}{\sqrt{1-\frac{2b}{a+b}\sin^2\psi}} = \sum P_n P'_n \alpha^n, \quad (1.$$

wo

$$a = 1 - 2\alpha\cos\Theta\cos\Theta' + \alpha^2, \quad a+b = 1 - 2\alpha\cos(\Theta-\Theta') + \alpha^2$$
$$b = \quad -2\alpha\sin\Theta\sin\Theta', \quad a-b = 1 - 2\alpha\cos(\Theta+\Theta') + \alpha^2$$

gesetzt wurde.

Setzt man $-\Theta'$ statt Θ', so ändert sich die rechte Gleichungsseite nicht, folglich hat dieses Integral denselben Werth wie das Integral

$$\frac{2}{\pi\sqrt{a-b}}\int_0^{\frac{\pi}{2}}\frac{d\psi}{\sqrt{1+\frac{2b}{a+b}\sin^2\psi}}$$

d. h. wenn man

$$\frac{2b}{a+b} = \sin^2\lambda, \text{ also } \frac{2b}{a-b} = \operatorname{tg}^2\lambda, \quad \frac{\sqrt{a-b}}{\sqrt{a+b}} = \cos\lambda$$

setzt, es ist, wie bekannt

$$\int_0^{\frac{\pi}{2}}\frac{d\varphi}{\sqrt{1-\sin^2\lambda\sin^2\varphi}} = \frac{1}{\cos\lambda}\int_0^{\frac{\pi}{2}}\frac{d\varphi}{\sqrt{1+\operatorname{tg}^2\lambda\cdot\sin^2\varphi}}$$

Die Gleichung 1.) gilt ferner auch, wenn man α durch $-\alpha$ ersetzt, was darauf hinaus kömmt, Θ' durch $\pi + \Theta'$ zu ersetzen.

Da für $x = \cos\Theta = o\ P_{2n+1} = o\,,\ P_{2n} = (-1)^n \frac{1 \cdot 3 \cdots 2n-1}{2 \cdot 4 \cdots 2n}$

ist, so folgt für $\Theta' = \frac{\pi}{2}$

$$\frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} \frac{d\varphi}{\sqrt{1 - 2\alpha\sin\Theta\cos\varphi + \alpha^2}}$$

$$= \frac{2}{\pi}\frac{1}{\sqrt{1-2\alpha\sin\Theta+\alpha^2}}\int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{d\psi}{\sqrt{1+\frac{4\alpha\sin\Theta}{1-2\alpha\sin\Theta+\alpha^2}\sin^2\psi}}$$

$$= \sum (-1)^n \cdot \frac{1 \cdot 3 \cdots 2n-1}{2 \cdot 4 \cdots 2n} \cdot \alpha^{2n} \cdot P_{2n} \qquad (2.$$

Setzt man aber $\Theta' = \Theta$, so kommt

$$\frac{2}{\pi}\cdot\frac{1}{1-\alpha}\int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{d\psi}{\sqrt{1+\frac{4\alpha\sin^2\Theta}{(1-\alpha)^2}\sin^2\psi}} = \sum P_n^2\alpha^n \cdot \qquad (3.$$

Die Reihenentwicklung 1.) bleibt im Allgemeinen auch convergent für $\alpha = \pm 1$. Für $\alpha = -1$ gibt Gleichung 3.) eine besonders einfache Entwicklung für das vollständige elliptische Integral erster Gattung mit dem Modul $\sin\Theta$, nach Quadraten der P fortschreitend

$$\frac{1}{\pi}\int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{d\psi}{\sqrt{1-\sin^2\Theta\sin^2\psi}} = \sum (-1)^n P_n^2 \qquad (4.$$

wo unter P_n immer $P_n(\cos\Theta)$ zu verstehen ist. Die Reihe ist convergent für jeden reellen Werth von Θ, ausser für $\Theta = o$, in welchem Falle dieselbe die Form $1 - 1 + 1 - 1 + \cdots$ annimmt, also oscillirend wird, während der Werth der linken Gleichungsseite $= \frac{1}{2}$ ist, und für $\Theta = \frac{\pi}{2}$, in welchem Falle die Ausdrücke auf beiden Gleichungsseiten unendlich gross werden.

2. Setzt man $\alpha = e^{\beta i}$, wo $i = \sqrt{-1}$, so führt die Entwicklung von $(1 - 2\alpha\cos\Theta = \alpha^2)^{-\frac{1}{2}}$ sogleich zu den Gleichungen

$$\left.\begin{aligned} \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \frac{\cos\frac{\beta}{2}}{\sqrt{\cos\beta - \cos\Theta}} &= \sum P_n \cos n\beta \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \frac{-\sin\frac{\beta}{2}}{\sqrt{\cos\beta - \cos\Theta}} &= \sum P_n \sin n\beta \end{aligned}\right\} \text{wenn } \cos\beta > \cos\Theta$$

und 5.)

$$\left.\begin{aligned} \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \frac{\sin\frac{\beta}{2}}{\sqrt{\cos\Theta - \cos\beta}} &= \sum P_n \cos n\beta \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \frac{\cos\frac{\beta}{2}}{\sqrt{\cos\Theta - \cos\beta}} &= \sum P_n \sin n\beta \end{aligned}\right\} \text{wenn } \cos\Theta > \cos\beta$$

Aus diesen Gleichungen ergibt sich sodann ferner

$$\left.\begin{aligned} \sum P_n \sin\left(n + \frac{1}{2}\right)\beta &= \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \frac{1}{\sqrt{\cos\Theta - \cos\beta}}, \quad \text{wenn } \cos\Theta > \cos\beta \\ &= o \quad, \text{wenn } \cos\beta > \cos\Theta \end{aligned}\right\} 6$$

und

$$\left.\begin{aligned}\sum P_n \cos\left(n+\frac{1}{2}\right)\beta &= \frac{1}{\sqrt{2}}\cdot\frac{1}{\sqrt{\cos\beta-\cos\Theta}}, \quad \text{wenn } \cos\beta>\cos\Theta \\ &= o \qquad\qquad\qquad\qquad\quad \text{wenn } \cos\Theta>\cos\beta\end{aligned}\right\} 7$$

Vermöge des Bildungsgesetzes der Coefficienten in der Entwicklung einer Funktion in eine Sinus- oder Cosinus-Reihe, stimmen diese Gleichungen überein mit Integralausdrücken für P_n, welche Herr Mehler aus den Dirichlet-schen Integralformen abgeleitet hat.*)

Integriren wir nun die letzte Reihe nach β von $\beta = o$ bis φ, und nehmen an, dass Θ zwischen o und π gegeben sei und dass $\varphi < \Theta$, so wird

$$\frac{1}{\sqrt{2}}\int_0^{\varphi}\frac{d\beta}{\sqrt{\cos\beta-\cos\Theta}} = \int_0^{\frac{\varphi}{2}}\frac{d\psi}{\sqrt{\sin^2\frac{1}{2}\Theta-\sin^2\psi}}$$

oder wenn man $\sin\psi = \sin\frac{1}{2}\Theta\sin\omega$ setzt

$$\frac{1}{\sqrt{2}}\int_0^{\varphi}\frac{d\beta}{\sqrt{\cos\beta-\cos\Theta}} = \int_0^{\sigma}\frac{d\omega}{\sqrt{1-\sin^2\frac{1}{2}\Theta\sin^2\omega}}$$

wo die Winkel φ und σ durch die Gleichung an einander gebunden sind

$$\sin\sigma\cdot\sin\tfrac{1}{2}\Theta = \sin\tfrac{1}{2}\varphi\,, \tag{8.}$$

so dass, wenn φ die Werthe von o bis Θ durchläuft, σ von o bis $\frac{\pi}{2}$ wächst.

Hiernach erhalten wir durch Integration nach β aus 7.) folgendes Resultat. Ist Θ ein Winkel zwischen o und π, so stellt die Reihe

$$\sum\frac{2}{2n+1}P_n\sin\left(n+\frac{1}{2}\right)\varphi \tag{9.}$$

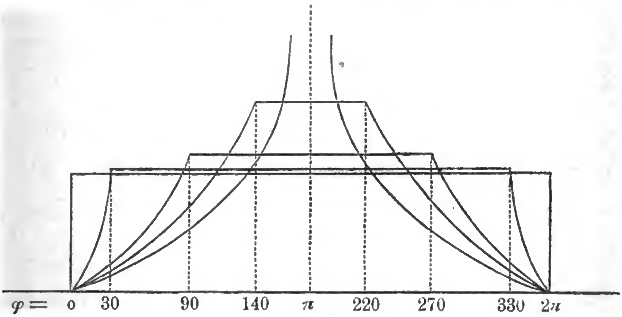
*) Notiz über die Dirichlet'schen Integralausdrücke für die Kugelfunktion $P_n(\cos\vartheta)$. Math. Ann. Bd. V. (1872) S. 141.

so lange $\varphi < \Theta$ ist, die Werthe der elliptischen Funktion erster Art

$$\int_0^\sigma \frac{d\omega}{\sqrt{1 - \sin^2 \frac{1}{2}\Theta \sin^2\omega}} \qquad (10.$$

dar, deren Amplitude σ aus Gleichung 8.) bestimmt ist. Für $\varphi = \Theta$ erreicht die Reihe den Werth des vollständigen elliptischen Integrals 10.), indem $\sigma = \frac{\pi}{2}$ wird. Wächst φ über Θ hinaus, so ändert sich der Werth der Reihe 9.) nicht, wie aus den Gleichungen 7.) hervorgeht. Sie behält denselben Werth von $\varphi = \Theta$ bis $\varphi = 2\pi - \Theta$; worauf sie von $\varphi = 2\pi - \Theta$ bis $\varphi = 2\pi$ wieder dieselben Werthe wie von $\varphi = 0$ bis $\varphi = \Theta$ in umgekehrter Ordnung durchläuft.

Geometrisch betrachtet stellt mithin die Reihe 9.) zwischen $\varphi = 0$ und $\varphi = 2\pi$ eine Linie dar, zusammengesetzt aus zwei Curvenstücken (von $\varphi = 0$ bis $\varphi = \Theta$ und von $\varphi = 2\pi - \Theta$ bis $\varphi = 2\pi$) deren Ordinaten die elliptische Funktion 10.) für die Amplituden $\sigma = 0$ bis $\sigma = \frac{\pi}{2}$ repräsentiren und einer geraden Linie, welche die Endpunkte der beiden Bogen verbindend parallel zur Abscissenaxe der φ hinläuft und deren Ordinate das vollständige Integral darstellt, wie beistehende Figur zeigt für $\Theta = 0, 30^0, 90^0, 140^0, \pi$.



Da die Reihe 9.) für $\varphi = \pi$ denselben Werth hat wie für $\varphi = \Theta$, nämlich das vollständige elliptische Integral 10.) darstellt, so hat man für dasselbe auch folgende sehr einfache Entwicklung nach Kugelfunktionen

$$\int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{d\omega}{\sqrt{1-\sin^2 \frac{1}{2}\Theta \sin^2\omega}} = \sum (-1)^n \cdot \frac{2}{2n+1} P_n \qquad (11.$$

wo wie oben P_n für $P_n(\cos\Theta)$ gesetzt ist.

Für $\Theta = \pi$, wird $P_n = (-1)^n$, mithin wird die Reihe 9.)

$$\sum (-1)^n \frac{2}{2n+1} \sin(n+\tfrac{1}{2})\varphi = \int_0^{\frac{\varphi}{2}} \frac{d\omega}{\cos\omega} = \log. \operatorname{tg}(\tfrac{1}{4}\pi + \tfrac{1}{4}\varphi)$$

für $\varphi < \pi$. Der geradlinige Theil in der geometrischen Darstellung der allgemeinen Reihe 9.) verschwindet in diesem Falle. Die Curve steigt von $\varphi = o$ bis $\varphi = \pi$ ins Unendliche, und fällt von $\varphi = \pi$ bis $\varphi = 2\pi$ vom Unendlichen bis zur Abscissenaxe der φ hinab.

Für $\Theta = o$ hingegen geht die Reihe 9.) in die bekannte Reihe

$$\sum \frac{2}{2n+1} \cdot \sin(n+\tfrac{1}{2})\varphi$$

über, welche von $\varphi = o$ bis $\varphi = 2\pi$ den constanten Werth $\frac{\pi}{2}$ hat. Hier verschwindet in der geometrischen Darstellung der Reihe 9.) der krummlinige Theil der sich in geradlinige Strecken an den Grenzen $\varphi = o$ und $\varphi = \pi$ senkrecht zur Abscissenaxe stehend verwandelt, indem der Werth der Reihe an diesen Grenzen $\varphi = o$ und $\varphi = 2\pi$

einen Sprung von o auf $\frac{\pi}{2}$ macht oder nach einer vielleicht richtigeren und mit dem allgemeinen Falle mehr übereinstimmenden Auffassung, *) in einem unendlich kleinen Intervall von φ die Werthe von o bis $\frac{\pi}{2}$ durchläuft.

3. Da $\sqrt{1-2\alpha x+\alpha^2} = -\alpha\int\frac{dx}{\sqrt{1-2\alpha x+\alpha^2}}$ so erhält man mit Benützung der Formel

$$\int P_n \sin\Theta\, d\Theta = \frac{1}{2n+1}(P_{n-1} - P_{n+1})$$

sofort,

$$\sqrt{1-2\alpha\cos\Theta+\alpha^2} = 1-\alpha\cos\Theta - \sum_{n=1}\frac{1}{2n+1}(P_{n+1}-P_{n-1})\alpha^{n+1} \quad (12.$$

und hieraus

$$\frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi}\sqrt{1-2\alpha\cos\gamma+\alpha^2}\cdot d\varphi = \frac{2}{\pi}\sqrt{a+b}\int_0^{\frac{\pi}{2}}\sqrt{1-\frac{2b}{a+b}\sin^2\psi\, d\psi}$$

$$= 1 - \sum_{n=0}\frac{\alpha^{n+1}}{2n+1}(P_{n+1}P'_{n+1} - P_{n-1}P'_{n-1}) \qquad (13.$$

wo a , b dieselben Werthe haben wie in Formel 1.) und $P_{-1} = o$ zu setzen ist.

Für $\Theta = \Theta'$ wird

$$\frac{2}{\pi}(1-\alpha)\int_0^{\frac{\pi}{2}}\sqrt{1+\frac{4\alpha\sin^2\Theta}{(1-\alpha)^2}\sin^2\psi}\cdot d\psi =$$

---

*) Vergl. Du Bois-Reymond „Ueber die sprungweise Aenderung analytischer Funktionen.“ Math. Ann. Bd. VII. (1874) S. 241.

$$\frac{2}{\pi}\sqrt{(1-\alpha)^2+4\alpha\sin^2\Theta}\cdot\int_0^{\frac{\pi}{2}}\sqrt{1-\frac{4\alpha\sin\Theta}{(1-\alpha)^2+4\alpha\sin^2\Theta}\sin^2\psi}\cdot d\varphi$$

$$= 1 - \sum_{n=0} \frac{1}{2n+1}(P^2_{n+1} - P^2_{n-1})\,\alpha^{n+1} \qquad (14.$$

Je nach der Wahl der Constanten α, Θ' geben diese Gleichungen verschiedene Entwicklungen für das vollständige elliptische Integral zweiter Gattung, und gelten dieselben auch noch für $\alpha = \pm 1$.

Während die Gleichung 12.) für $\alpha = \pm 1$ ergibt

$$\frac{1}{2}\sin\frac{\Theta}{2} = \frac{1}{3} - \frac{1}{1\cdot5}P_1 - \frac{1}{3\cdot7}P_2 - \frac{1}{5\cdot9}P_3 - \cdots \qquad (15.$$

$$\frac{1}{2}\cos\frac{\Theta}{2} = \frac{1}{3} + \frac{1}{1\cdot5}P_1 - \frac{1}{3\cdot7}P_2 + \frac{1}{5\cdot9}P_3 - + \cdots \qquad (16.$$

folgt aus Gleichung 14.) für dieselben Werthe von α

$$\frac{1}{\pi}\sin\Theta = \frac{1}{3} - \frac{1}{1\cdot5}P_1^2 - \frac{1}{3\cdot7}P_2^2 - \frac{1}{5\cdot9}P_3^2 - \cdots \qquad (17.$$

$$\frac{1}{\pi}\int_0^{\frac{\pi}{2}}\sqrt{1-\sin^2\Theta\cdot\sin^2\varphi}\cdot d\varphi \qquad (18.$$

$$= \frac{1}{3} + \frac{1}{1\cdot5}P_1^2 - \frac{1}{3\cdot7}P_2^2 + \frac{1}{5\cdot9}P_3^2 - + \cdot$$

welche Reihen sich von den voranstehenden 15.) 16.) nur dadurch unterscheiden, dass an die Stelle der P_n die Quadate dieser Polynome treten. Diese Gleichungen gelten

auch noch für $\Theta = o$ und $\Theta = \frac{\pi}{2}$. Im letzteren Falle reduciren sich die beiden Gleichungen 17.) 18.) auf

$$\frac{4}{\pi} = 1 + \left(\frac{1}{2}\right)^2 + \left(\frac{1}{2 \cdot 4}\right)^2 + \left(\frac{1 \cdot 3}{2 \cdot 4 \cdot 6}\right)^2 + \left(\frac{1 \cdot 3 \cdot 5}{2 \cdot 4 \cdot 6 \cdot 8}\right)^2 + \cdots$$

Hiezu mag noch folgende Reihe angeführt werden, welche sin 2Θ darstellt und erhalten wird, wenn man die Reihe 17.) mit cos Θ multiplicirt und vermöge der Relation, welche drei aufeinanderfolgende P aneinanderknüpft, in den einzelnen Gliedern $P_n \cos \Theta$ durch P_{n+1} und P_{n-1} ausdrückt. Es ergibt sich sodann

$$\frac{\pi}{4} \sin 2\Theta = \frac{1^2}{1 \cdot 3 \cdot 5} P_0 P_1 - \frac{2^2}{1 \cdot 3 \cdot 5 \cdot 7} P_1 P_2 - \frac{3^2}{3 \cdot 5 \cdot 7 \cdot 9} P_2 P_3 - \frac{4^2}{5 \cdot 7 \cdot 9 . 11} P_3 P_4 - \cdots \quad (19.$$

§ 3.

Auf demselben Wege kann man zu einer Entwicklung der Bessel'schen Cylinderfunktion $J_n(z)$ mittelst Kugelfunktionen gelangen. Ich habe früher gezeigt,*) dass die Entwicklung von cos (a cos Θ) und sin (a cos Θ) nach Kugelfunktionen ergibt

$$\left.\begin{aligned} \cos(a \cos \Theta) &= A_0 P_0 - A_2 P_2 + A_4 P_4 - + \cdots \\ \sin(a \cos \Theta) &= A_1 P_1 - A_3 P_3 + A_5 P_5 - + \cdots \end{aligned}\right\} \quad 1.$$

wo

$$A_0 = \frac{\sin a}{a} \quad (2.$$

und allgemein

$$A_n = \frac{2n+1}{a} (N_n \sin a - M_n \cos a) \quad (3.$$

ist, wenn M_n und N_n Zähler und Nenner des n^{ten} Näherungsbruches des folgenden Kettenbruchs sind:

*) „Von den Coefficienten der Reihen von Kugelfunktionen einer Variablen." Jour. v. Borchardt. Bd. 56 (1859) S, 106.

$$\frac{\sin a}{\cos a} = \operatorname{tg} a = \cfrac{1}{1/a - \cfrac{1}{3/a - \cfrac{1}{5/a - \cdots}}}$$

Es genügen mithin die M_n und N_n den Relationen

$$M_{n+1} - \frac{2n+1}{a} M_n + M_{n-1} = 0$$

$$N_{n+1} - \frac{2n+1}{a} N_n + N_{n-1} = 0$$

und die Funktionen A_n selbst, sind durch die Relation

$$A_n = a\left(\frac{1}{2n-1} A_{n-1} + \frac{1}{2n+3} A_{n+1}\right) \qquad (4.$$

aneinander gebunden.

Durch die Reihen 1.) sind die Funktionen A_n als Integrale gegeben, nämlich

$$(-1)^n A_{2n} = \frac{4n+1}{2}\int_{-1}^{+1} \cos ax\,.\,P_{2n}\,dx\,,\ (-1)^n A_{2n+1} = \frac{4n+3}{2}\int_{-1}^{+1} \sin ax\,.\,P_{2n+1}\,dx$$

woraus mittelst des bekannten Ausdrucks für P_n als n^{ter} Differentialquotient allgemein sich ergibt

$$\frac{2}{2n+1}\cdot A_n = \frac{a^n}{2\cdot 4\cdot 6\cdots 2n}\int_0^{\pi} \cos(a\cos\varphi)\sin^{2n+1}\varphi\,.\,\delta\varphi \qquad (5.$$

Endlich habe ich a. a. O. S. 119 auch nachgewiesen, dass die Funktion A_n durch die hypergeometrische Reihe dargestellt wird

$$\frac{1}{2n+1} A_n = \frac{a^n}{1\cdot 3\cdot 5\cdots 2n+1}\left(1 - \frac{a^2}{2(2n+3)} + \frac{a^4}{2\cdot 4(2n+3)(2n+5} - + \cdots\right) (6.$$

Da nun die Cylinderfunktion $J_n(z)$ durch das Integral

$$\frac{z^n}{1\cdot 3\cdot 5\cdots 2n-1}\cdot\frac{1}{\pi}\int_0^{\pi} \cos(z\cos\varphi)\sin^{2n}\varphi\,d\varphi$$

oder auch durch die hypergeometrische Reihe

$$\frac{z^n}{2.4..2n}\left(1-\frac{z^2}{2\cdot(2n+2)}+\frac{z^4}{2.4\cdot(2n+2)(2n+4)}-+..\right)$$

dargestellt wird, so ersieht man, dass wenn man Cylinderfunktionen mit gebrochenem Index zulassen will, die Funktion tion A_n nur durch einen Zahlenfaktor von der Funktion $a^{-\frac{1}{2}} J_{n+\frac{1}{2}}(a)$ verschieden ist.*)

Setzen wir nun in den Gleichungen 1.) $\cos\gamma = \cos\Theta\cos\Theta' + \sin\Theta\sin\Theta'\cos\varphi$ an die Stelle von $\cos\Theta$ und integriren nach φ, so ergibt sich sogleich

$$\left.\begin{aligned}\cos(a\cos\Theta\cos\Theta')J_0(a\sin\Theta\sin\Theta') &= A_0P_0P'_0 - A_2P_2P'_2 + A_4P_4P'_4 - + .\\ \sin(a\cos\Theta\cos\Theta')J_0(a\sin\Theta\sin\Theta') &= A_1P_1P'_1 - A_3P_3P'_3 + A_5P_5P'_5 - + .\end{aligned}\right\} 7.$$

wo wie bisher P_n, P'_n für $P_n(\cos\Theta), P_n(\cos\Theta')$ gesetzt ist. Macht man hierin $\Theta' = \Theta$, so wird

$$\left.\begin{aligned}\cos(a\cos^2\Theta)\,J_0(a\sin^2\Theta) &= A_0P_0^2 - A_2P_2^2 + A_4P_4^2 - + \ldots\\ \sin(a\cos^2\Theta)\,J_0(a\sin^2\Theta) &= A_1P_1^2 - A_3P_3^2 + A_5P_5^2 - + \ldots\end{aligned}\right\} 7'$$

Setzt man aber $\Theta' = \frac{\pi}{2}$, so ergibt sich

$$J_0(a\sin\Theta) = A_0P_0 + \frac{1}{2}A_2P_2 + \frac{1\cdot3}{2\cdot4}A_4P_4 + \frac{1\cdot3\cdot5}{2\cdot4\cdot6}A_6P_6 + \ldots\Big\} 8.$$

Differentiirt man die erste der Gleichungen 7.) nach Θ und setzt sodann $\Theta' = \frac{\pi}{2}$, so erhält man, da

$$\frac{1}{\pi}\int_0^\pi \sin(z\cos\varphi)\cos\varphi\, d\varphi = \frac{1}{\pi}\int_0^\pi \sin(z\sin\varphi)\,\varphi\, d\varphi = J_1(z)$$

ist, **)

*) Diese Funktionen A_n sind seitdem mehrfach in Betracht gezogen worden, so von Heine, Journ. v. Borchardt. Bd. 69 (1868) S. 128; H. Weber ebendaselbst S. 233, Lommel, „Ueber die Bessel'schen Funktionen." (1868) und Math. Ann.Bd. II. (1870). S. 624.

**) Neumann, Bessel'schen Funktionen." S. 6.

$$\frac{1}{\sin\Theta}J_1(a\sin\Theta) = \sum \frac{1\cdot 3\cdots 2n-1}{2\cdot 4\cdots 2n}\frac{A_{2n}}{a}\frac{dP_{2n}}{x\,dx}$$

wo $x = \cos\Theta$. Diese Gleichung in Verbindung mit Gleichung 8.) verificirt sofort die Relation

$$J_1(z) = -\frac{dJ_0(z)}{dz}$$

Die für J_1 gefundene Reihe lässt sich auf folgende Weise umformen.

Setzen wir um abzukürzen im Folgenden immer

$$\frac{1\cdot 3\cdot 5\cdots 2n-1}{2\cdot 4\cdots 2n\cdot 2n+2\cdot 2n+4\cdots 2n+2k} = \alpha_{n,k}$$

wo k eine ganz positive Zahl und

$$\frac{1\cdot 3\cdot 5\cdots 2n-1}{2\cdot 4\cdot 6\cdots 2n} = \alpha_{n,o};$$

dann wird die Gleichung für J_1, wenn wir für $\frac{A_{2n}}{a}$ seinen Werth aus der Relation 4.) einsetzen,

$$\frac{1}{\sin\Theta}J_1(a\sin\Theta) = \sum_{n=1} \alpha_{n,o}\left(\frac{A_{2n-1}}{4n-1}+\frac{A_{2n+1}}{4n+3}\right)\frac{dP_{2n}}{x\,dx}$$

oder wenn wir in dem ersten Theile der Reihe $n+1$ statt n setzen

$$\frac{1}{\sin\Theta}J_1(a\sin\Theta) = \sum_{n=o} \alpha_{n,1}\frac{A_{2n+1}}{4n+3}\left[(2n+1)\frac{dP_{2n+2}}{dx}+(2n+2)\frac{dP_{2n}}{dx}\right]\cdot\frac{1}{x}$$

Nun bestehen aber zwischen den Differentialquotienten derselben Ordnung von P_n, P_{n+1} und P_{n-1} eine ganz analoge Relation, wie zwischen diesen Funktionen selbst; man hat nämlich, wie sich leicht erweisen lässt, folgendes System von Relationen

$$(n+1-k)\frac{d^kP_{n+1}}{dx^k}+(n+k)\frac{d^kP_{n-1}}{dx^k} = (2n+1)x\frac{d^kP_n}{dx^k} \quad (9.$$

von $k=o$ bis $k=n$

Hiernach reducirt sich obige Entwicklung von J_1 auf folgende

$$\left.\begin{aligned}\frac{1}{\sin\Theta} J_1(a\sin\Theta) &= \sum_{n=0} \alpha_{n,1} A_{2n+1} \frac{dP_{2n+1}}{dx}\\ -J_1(a\sin\Theta) &= \sum_{n=0} \alpha_{n,1} A_{2n+1} \frac{dP_{2n+1}}{d\Theta}\end{aligned}\right\} \quad 10.$$

Es ist nun nicht schwer nachzuweisen, dass für die Cylinderfunktion $J_k(a\sin\Theta)$ überhaupt, wo k irgend eine ganze positive Zahl ist, die Reihenentwicklung gilt

$$\left.\begin{aligned}\frac{1}{\sin^k\Theta} J_k(a\sin\Theta) &= \sum_{n=0} \alpha_{n,k} A_{2n+k} \frac{d^kP_{2n+k}}{dx^k}\\ (-1)^k J_k a\sin\Theta) &= \sum_{n=0} \alpha_{n,k} A_{2n+k} \frac{d^kP_{2n+k}}{d\Theta^k}\end{aligned}\right\} \quad 11.$$

eine für reelle Werthe von a und Θ immer convergente Entwicklung. Um die allgemeine Gültigkeit derselben für jeden ganzen positiven Index k nachzuweisen, reicht es hin zu zeigen, dass, wenn sie für J_k und J_{k-1} besteht, auch für J_{k+1} gültig ist. Zu diesem Nachweis kann man sich der, der Relation 4.) analogen, Relation bedienen

$$J_{k+1}(z) = \frac{2k}{z} \cdot J_k(z) - J_{k-1}(z)$$

welche von $k=1$ an statt hat. Setzt man in derselbeu $z = a\sin\Theta$ und für J_k und J_{k-1} ihre Entwicklung aus 11.) ein, so erhält man

$$\frac{1}{\sin^{k-1}\Theta} J_{k+1}(a\sin\Theta) = \sum_{n=0} \alpha_{n.k} \frac{2kA_{2n+k}}{a} \frac{d^kP_{2n+k}}{dx^k}$$

$$- \sum_{n=0} \alpha_{n,k-1} A_{2n+k-1} \frac{d^{k-1}P_{2n+k-1}}{dx^{k-1}}$$

In der ersten Reihe ersetze man $\frac{A_{2n+k}}{a}$ durch seinen Werth aus der Relation 4.); in der zweiten Reihe ersetze man mittelst der Formel

$$P_n = \frac{1}{2n+1}\left(\frac{dP_{n+1}}{dx} - \frac{dP_{n-1}}{dx}\right) \tag{12.}$$

die $k-1^{\text{ten}}$ Differentialquotienten der P durch die k^{ten}, so geht die rechte Gleichungsseite über in

$$\sum_{n=0} -2n\,\alpha_{n,k}\frac{A_{2n+k-1}}{4n+2k-1}\frac{d^kP_{2n+k}}{dx^k} + \sum_{n=0}\alpha_{n,k}\frac{(2n+2k-1)A_{2n+k-1}}{4n+2k+3}\frac{d^kP_{2n+k}}{dx^k}$$

oder wenn man in der ersten Reihe, deren erstes Glied verschwindet, $n+1$ statt n setzt, in

$$\sum_{n=0}\alpha_{n,k}\frac{A_{2n+k+1}}{4n+2k+3}\left\{(2n+2k+1)\frac{d^kP_{2n+k}}{dx^k} - \frac{(2n+1)(n+1)}{n+k+1}\cdot\frac{d^kP_{2n+k+2}}{dx^k}\right\}$$

Ersetzt man nun wieder die k^{ten} Differentialquotienten der P mittelst der Formel 12.) durch die $k+1^{\text{ten}}$ und reducirt mittelst der Relationen 9.) so geht der Ausdruck $\frac{1}{4n+2k+3}\{\}$ über in

$$\frac{1-x^2}{2n+2k+2}\cdot\frac{d^{k+1}P_{2n+k+1}}{dx^{k+1}}$$

Hiemit wird nun, da $1-x^2 = \sin^2\Theta$,

$$\frac{1}{\sin^{k+1}\Theta}J_{k+1}(a\sin\Theta) = \sum_{n=0}\alpha_{n,k+1}\,A_{2n+k+1}\,\frac{d^{k+1}P_{2n+k+1}}{dx^{k+1}}\quad.$$

übereinstimmend mit der Entwicklung von $J_{k+1}(a\sin\Theta)$ nach der Formel 11.). Da nun vermöge der Gleichungen 8,) und 10.) diese Entwicklung gilt für $k=0$ und $k=1$, so gilt sie auch für $k=2, 3$ u. s. f.

Für $\Theta=0$ wird $P_n=1$, für $\Theta=\frac{\pi}{2}$ wird $P_{2n+1}=0$, $P_{2n} = (-1)^n\alpha_{n,0}$ und man erhält somit aus den vorhergehenden Gleichungen folgende Entwicklungen nach Funktionen A_n:

$$\left.\begin{aligned}
\cos a &= \Sigma(-1)^n A_n \\
\sin a &= \Sigma(-1)^n A_{2n+1} \\
1 &= A_0 + \frac{1}{2} A_2 + \frac{1\cdot 3}{2\cdot 4} A_4 + \cdots = \Sigma \alpha_{n,0} A_{2n} \\
J_0(a) &= \Sigma(-1)^n \alpha_{n,0}^2 A_{2n} \\
J_k(a) &= \sum (-1)^n \alpha_{n,0}^2 \frac{2n+1\cdot 2n+3 \cdots 2n+2k-1}{2n+2\cdot 2n+4 \cdots 2n+2k} A_{2n+k} \\
a^k &= \sum \frac{1\cdot 3\cdot 5 \cdots 2n+2k-1}{2\cdot 4\cdot 6 \cdots 2n} A_{2n+k}
\end{aligned}\right\} 13.$$

alle Summen von $n=o$ an genommen.

Die Entwicklung von $J_k(a)$ ergibt sich aus 11) für $\Theta = \frac{\pi}{2}$, da

$$\left(\frac{d^k P_{2n+k}}{dx^k}\right)_{x=0} = (-1)^n \cdot \frac{1\cdot 3\cdot 5 \ldots 2n+2k-1}{2\cdot 4\cdot 6 \cdots 2n}$$

gefunden wird. Die Reihe für a^k ergibt sich aus derselben Gleichung für $\Theta = o$, da einerseits $\sin^{-k}\Theta J_k(a \sin\Theta)$ den Werth $\frac{a^k}{2\cdot 4 \ldots 2k}$ annimmt, wie sogleich aus der Reihenentwicklung von $J_k(z)$ nach Potenzen von z folgt, andererseits

$$\left(\frac{d^k P_n}{dx^k}\right)_{x=1} = \frac{n-k+1 \cdot n-k+2 \cdots n+k}{2\cdot 4\cdot 6 \cdots 2k},$$

also

$$\left(\frac{d^k P_{2n+k}}{dx_k}\right)_{x=1} = \frac{2n+1\cdot 2n+2 \cdots 2n+2k}{2\cdot 4 \cdots 2k}$$

ist, wie sich am leichtesten aus der Differentialgleichung, welcher P_n genügt und wiederholte Differentiation derselben ableiten lässt.

Ausser der Integralform 5.) für A_n, die sich aus der Reihenentwicklung 1.) ergibt, lässt sich noch eine andere aus der Reihe 8.) ableiten. Es ist nach den Gleichungen 8.) und 1.)

$$J_0(a\sqrt{1-x^2}) = \Sigma \alpha_{n,0} A_{2n}(a) P_{2n}$$

$$\cos bx = \Sigma(-1)^n A_{2n}(b) P_{2n}$$

wenn $\dot{A}(b)$ der Werth der Funktion A ist, wenn darin b statt a gesetzt wird. Da nun bekanntlich $\int P_m P_n dx = 0$ ist, wenn $m \gtrless n$, $= \frac{2}{2n+1}$, wenn $m = n$, (das Integral zwischen den Grenzen $x = -1$ und $x = +1$ genommen), so folgt sofort durch Multiplication der beiden Reihen und Integration zwischen denselben Grenzen

$$\int_{-1}^{+1} \cos bx \cdot J_0(a\sqrt{1-x^2})\,dx = \sum (-1)^n \frac{1 \cdot 3 \cdots 2n-1}{2 \cdot 4 \cdots 2n} \cdot \frac{2}{2n+2} \cdot A_{2n}(a) A_{2n}(b) \quad (14$$

Der Werth des Integrals ändert sich hienach nicht, wenn man a und b vertauscht, d. h. es ist

$$\int_{-1}^{+1} \cos bx \,.\, J_0(a\sqrt{1-x^2})\,dx = \int_{-1}^{+1} \cos ax \,.\, J_0(b\sqrt{1-x^2})\,dx \quad (15.$$

Auf ähnliche Weise lässt sich nachweisen, dass

$$a\int_{-1}^{+1} \sin bx \cdot J_0(a\sqrt{1-x^2})\,dx = b\int_{-1}^{+1} \sin ax \cdot J_0(b\sqrt{1-x^2}) \cdot x\,dx \quad (16$$

ist.

Entwickelt man in der ersteren der beiden Gleichungen 15.) nach Potenzen von b, so kommt

$$\sum \frac{(-1)^n b^{2n}}{1 \cdot 2 \cdots 2n} \int_{-1}^{+1} x^{2n} J_0(a\sqrt{1-x^2})\,dx = \sum \frac{(-1)^n b^{2n}}{(2 \cdot 4 \cdots 2n)^2} \int_{-1}^{+1} \cos ax \cdot (1-x^2)^n\,dx$$

Die Gleichsetzung der Coefficienten von b^{2n} in den beiden Reihen gibt, da das Integral auf der rechten Seite für $x = \cos\Theta$ in das Integral 5.) übergeht

$$\frac{1}{1 \cdot 3 \cdots 2n-1} \int_{-1}^{+1} x^{2n} J_0(a\sqrt{1-x^2})\,dx = \frac{2}{2n+1} \cdot \frac{A_n}{a^n} \quad (17.$$

$$= \frac{2}{a^{n+1}} (N_n \sin a - M_n \cos a)$$

Speziell erhält man für n=o

$$\frac{1}{2}\int_{-1}^{+1} J_o(a\sqrt{1-x^2})\,dx = \frac{\sin a}{a}.$$

Das Integral in 17.) lässt sich noch in anderer Form durch die Funktionen A darstellen Es ist nämlich*)

$$x^{2n} = \sum_{r=o}^{r=n} (4r+1)\frac{2n\cdot 2n-2\cdot\cdot 2n-2r+2}{2n+1\cdot 2n+3\cdots 2n+2r+1}P_{2r}$$

(das r=o entsprechende Glied der Reihe ist $\frac{1}{2n+1}$ P_o); multiplicirt man diese Reihe mit der Reihe 8) für $J_o(a\sqrt{1-x^2})$ und integrirt zwischen den Grenzen x=−1 und x=+1, so erhält man sofort

$$\frac{1}{2}\int_{-1}^{+1} x^{2n}J_o(a\sqrt{1-x^2})\,dx = \sum_{r=o}^{r=n}\alpha_{r,o}\frac{2n\cdot 2n-2\cdot\cdot 2n-2r+2}{2n+1\cdot 2n+3\cdot\cdot 2n+2r+1}A_{2r} \quad (18.$$

wo für das r=o entsprechende Glied der Summe $\frac{A_o}{2n+1}$ zu nehmen ist. Vergleicht man diesen Werth des Integrals mit dem in 17.), so ergibt sich

$$1\cdot 3\cdot 5\cdot\cdot 2n-1\cdot\frac{A_n}{a^n} = \sum_{r=o}^{r=n}\alpha_{r,o}\frac{2n\cdot 2n-2\cdot\cdot 2n-2r+2}{2n+3\cdot 2n+5\cdot\cdot 2n+2r+1}A_{2r} \quad (19.$$

wo für das r=o entsprechende Glied A_o zu nehmen ist. Dass $a^{-n}A_n$ sich durch eine Reihe der A von A_o bis A_{2n} darstellen lasse, geht sogleich aus der Relation 4.) hervor. Die Gleichung 19.) gibt das Gesetz an, nach welchem die Coefficienten dieser Reihe gebildet sind.

§ 4.

Schliesslich möge hier noch eine Bemerkung Platz finden über die Entwicklung einer Funktion nach Kugelfunktionen.

*) „Reihen von Kugelfunktionen". Jour. v. Borchardt. Bd. 56, S. 113, oder Heine „Kugelfunktionen". S. 38.

Betrachten wir die endliche Reihe

$$1 \cdot P'_0 P_0 + 3 \cdot P'_1 P_1 + 5 P'_2 P_2 + \cdots + (2n+1) P'_n P_n$$

wo, wie bisher P_n für $P_n(x)$ oder $P_n(\cos\Theta)$, P'_n für $P_n(x')$ oder $P'_n(\cos\Theta')$ gesetzt ist. Die Summe dieser Reihe ist leicht zu finden. Denn multiplicirt man sie mit x und ersetzt x P mittelst der bekannten Relation durch die benachbarten P, zieht hierauf dieselbe Reihe mit x' multiplicirt davon ab, so verschwinden, da zwischen den P' dieselbe Relation besteht wie zwischen den P, alle Glieder ausser den mit P_n und P_{n+1} behafteten, und man erhält das Resultat $(n+1)(P'_n P_{n+1} - P'_{n+1} P_n)$.

Bezeichnet man also das Polynom, wdlches durch obige Reihe dargesellt wird, mit $\pi_n(x,x')$, so ist

$$\Pi_n(x,x') = (n+1) \cdot \frac{P'_n P_{n+1} - P'_{n+1} P_n}{x - x'} \tag{1.}$$

Dieses Polynom ist schon von Herrn Christoffel in seiner oben angeführten Abhandlung über die Gauss'sche Quadratur *) betrachtet worden. Es soll nun aber gezeigt werden, wie dieses Polynom zur Entwicklung einer beliebigen Funktion nach Kugelfunktionen führt.

Sei f(x) eine Funktion, die zwischen den Grenzen $x = -1$ und $x = +1$ nicht unendlich wird, und betrachten wir das Integral

$$\frac{1}{2}\int_{-1}^{+1} f(x') \cdot \Pi_n(x,x') dx' \tag{2.}$$

so erhält man, wenn man darin für Π_n seine Entwicklung nach den P einsetzt

$$\sum_{n=0}^{n=n} \left(\frac{2n+1}{2}\int_{-1}^{+1} f(x') P'_n dx'\right) \cdot P_n \tag{3.}$$

Man ersieht, dass das Gesetz dieser Reihe übereinstimmt mit dem Gesetz der Entwicklung der Funktion f(x) nach Kugelfunktionen. Um nun den Werth der Reihe 3.)

*) Journ. von Borch. Bd. 55. S. 73.

zu finden, wenn wir dieselbe in's Unendliche fortsetzen, haben wir nur den Werth des Integrals 2.) zu suchen, wenn n über alle Grenzen hinaus wächst. Hiezu können wir uns des Poisson'schen Näherungswerthes von P_n für sehr grosse Werthe von n bedienen

$$P_n(\cos\Theta) = \left(\frac{2}{n\pi\sin\Theta}\right)^{\frac{1}{2}} \cos[(n+\tfrac{1}{2})\Theta - \tfrac{1}{4}\pi]$$

Führt man diesen Werth von P_n und die entsprechenden für P_{n+1}, P'_n, P'_{n+1}, sowie $\cos\Theta$ und $\cos\Theta'$ für x und x' in das Integral 2.) ein, so geht dasselbe nach einigen leichten Reduktionen in folgendes über:

$$\frac{1}{2\pi}\int_0^\pi f(\cos\Theta')\sqrt{\frac{\sin\Theta'}{\sin\Theta}}\left\{\frac{\sin(n+1)(\Theta'-\Theta)}{\sin\frac{\Theta'-\Theta}{2}} - \frac{\cos(n+1)(\Theta'+\Theta)}{\sin\frac{\Theta'+\Theta}{2}}\right\}d\Theta',$$

dessen Werthbestimmung nach den Dirichlet'schen Betrachtungen über die Convergenz der Sinus- und Cosinus-Reihen (Crelle Journ. Bd. 4) sich ergibt. Mittelst des Integrals

$$\frac{1}{\pi}\int_g^h \varphi(\alpha)\cdot\frac{\sin k\alpha}{\sin\alpha}d\alpha$$

welches $= \varphi(o)$, wenn g und h verschiedenes Zeichen haben hingegen $= o$ ist, wenn g und h von gleichen Zeichen sind, k als eine unendlich grosse positive Zahl vorausgesetzt, beweisst man sofort, dass der erste Theil obigen Integrals sich auf $f(\cos\Theta)$ reducirt, während der andere verschwindet. Hiemit ist nachgewiesen, dass die Reihe 3.) ins Unendliche fortgesetzt, den Werth f(x) hat, es müsste denn sein, dass für ein bestimmtes x die Funktion f eine Unstetigkeit erleidet, in welchem Falle der Werth der Reihe nach Dirichlet'scher Auffassung $= \frac{1}{2}[f(x+o) + f(x-o)]$ ist.

Andererseits hat man das Resultat, dass wenn eine Funktion f(x) in eine Reihe nach Kugelfunktionen entwickelt gegeben ist

$$f(x) = c_0 P_0 + c_1 P_1 + c_2 P_2 + \cdots + c_n P_n + \cdots.$$

das Integral

$$\frac{1}{2}\int_{-1}^{+1} f(x') \Pi_n(x, x')\, dx'$$

genau die Summe der n+1 ersten Glieder bis zu dem Gliede mit P_n incl. darsellt. Nebenbei folgt hieraus auch die bemerkenswerthe Eigenschaft der Funktion $\Pi_n(x, x')$, dass wenn $\varphi(x)$ eine ganze Funktion vom Grade $m < n$ ist, immer

$$\frac{1}{2}\int_{-1}^{+1} \varphi(x') \Pi_n(x, x')\, dx' = \varphi(x)$$

ist.

Bricht man die Reihe für f(x) nach dem Gliede $c_n P_n$ ab, so ist der Rest der Reihe

$$R_n = f(x) - \frac{1}{2}\int_{-1}^{+1} f(x') \Pi_n(x, x')\, dx'$$

oder da

$$\frac{1}{2}\int_{-1}^{+1} \Pi_n(x, x')\, dx = 1,$$

$$R_n = \frac{1}{2}\int_{-1}^{+1} [f(x) - f(x')] \Pi_n(x, x')\, dx'$$

$$= \frac{n+1}{2}\int_{-1}^{+1} \frac{f(x) - f(x')}{x - x'} (P'_n P_{n+1} - P'_{n+1} P_n)\, dx'$$

Setzt man daher

$$\int_{-1}^{+1} \frac{f(x) - f(x')}{x - x'} P'_m dx = \varphi_m(x),$$

so wird der Rest der Reihe für f(x) vom Gliede $c_{n+1} P_{n+1}$ an

$$R_n = \frac{n+1}{2}\left\{ \varphi_n(x) P_{n+1}(x) - \varphi_{n+1}(x) P_n(x) \right\}.$$

Sitzung vom 5. November 1875.

Mathematisch-physikalische Classe.

Herr Beetz legte eine in seinem Laboratorium ausgeführte Untersuchung vor

„Ueber den Einfluss der Temperatur auf die Electrolyse, von Emil Bucherer aus Basel".

Mit dem Einflusse, welchen eine Erhöhung der Temperatur des Electrolyten auf den Vorgang der Electrolyse hat, haben sich besonders zwei Beobachter beschäftigt, nämlich Geuther[1]) und Warburg[2]). Indem der Verfasser sich vorgesetzt hatte, die Gültigkeit des von Faraday aufgestellten electrolytischen Gesetzes auch bei höheren Temperaturen zu prüfen, wählte er zunächst als Electrolyten dieselben beiden Flüssigkeiten, welche in den eben erwähnten Arbeiten angewendet worden waren, nämlich die Schwefelsäure und die Kupfervitriollösung.

I.
Electrolyse der Schwefelsäure.

In den Stromkreis, der je nach der Stromstärke, welche ich anwenden wollte, von 4—10 Meidinger'schen Elementen geliefert wurde, schaltete ich ein Voltameter und einen Zersetzungsapparat ein. Das Voltameter war mit angesäuerten Wasser gefüllt und wurde stets auf nahezu gleicher Temperatur (15 C.) erhalten; oft schaltete ich noch

1) Geuther, Ann. der. Chem. u. Pharm. CIX. p. 129.
2) Warburg, Poggend. Ann. CXXXV. p. 114.

ein Silbervoltameter ein. Der Zersetzungsapparat bestand aus einem Becherglas, den Elektroden von Platinblech, deren Zuleitungsdrähte von Glasröhren umschlossen waren, und graduirten Röhren, die zum Zwecke des Aufsaugens der Flüssigkeit mit Glashähnen versehen waren. Diese Röhren kamen über die Elektroden, dazwischen aber ein Thermometer zu stehen. Die Stromstärke wurde während eines jeden Versuches durch eingeschaltete Widerstände constant erhalten. Es ist leicht ersichtlich, dass von einer allgemeinen Gültigkeit der beobachteten Werthe keine Rede sein kann, da die chemisch reine Schwefelsäure, die bei der Elektrolyse verwandt wurde, nicht immer die gleiche Concentration hatte und auch die Temperatur im Gefässe beim Erwärmen an verschiedenen Stellen eine verschiedene ist.

a) Concentrirte Schwefelsäure.

Werden blanke Platinbleche als Elektroden in concentrirter Schwefelsäure von gewöhnlicher Temperatur angewendet, so entwickelt sich beim Elektrolysiren äusserst wenig Wasserstoffgas, dagegen Schwefel und Schwefelwasserstoff [3]), an der negativen Elektrode. Kühlt man die Flüssigkeit bis auf 0^0 ab, so kann die Wasserstoffentwicklung im Momente der Schliessung des Stromes eine kräftige genannt werden; erst nach einiger Zeit, etwa nach 3 bis 5 Min., beginnt dieselbe abzunehmen und an ihre Stelle tritt dann die Schwefelausscheidung [4]). Wird hierauf die Flüssigkeit bis auf 15^0 erwärmt, so ist die Dauer der Wasserstoffentwicklung schon eine geringere und bei 30^0 hört dieselbe ganz auf; es tritt sogleich die Schwefelausscheidung ein.

---

3) Faraday, Experim. researches in Electr. I. No. 681, 757 etc.
Henry, Nichols. Journ. B. IV. S. 224. Gilb. Ann. VI. 370.
Simon, Gilb. Ann. VIII. 35.
Hiesinger u. Berzelius Gilb. XXVII. 301.

4) Geuther, a. a. O.

Erwärmt man die Flüssigkeit bis auf 150°, so löst sich der ausgeschiedene Schwefel allmählich auf und bei 180° ist die Flüssigkeit vollkommen klar. Der Schwefelwasserstoff, der sich bei der Elektrolyse entwickelt, nimmt bei zunehmender Temperatur ebenfalls zu. Wird die Flüssigkeit über 180° erhitzt, so kann der stechende Geruch der schwefligen Säure bemerkt werden.

Was die Sauerstoffentwicklung an der positiven Elektrode betrifft, so ist die Quantität immer gleich der im Voltameter entwikelten Sauerstoffmenge.

b) Verdünnte Schwefelsäure.

Die verdünnte Schwefelsäure bestehe aus 3 Vol. H_2SO_4 und 2 Vol. H_2O. Die Erwärmung geschehe immer von 5° zu 5° und der Strom sei bei einer jeden dieser constanten Temperaturen circa 20 Min. lang geschlossen. Scheidet sich während dieser Zeit Sauerstoff und Wasserstoff im richtigen Verhältnisse, wie im Voltameter, aus, so nehme ich an, dass bei dieser Temperatur keine Aenderung in der Electrolyse auftritt. Bei einer Stromstärke, die in einer Minute 1.9540 mgr. Silber aus einer Silberlösung schied, ergab es sich, dass das Verhältniss von Sauerstoff und Wasserstoff bis zu 110° das nämliche blieb, wie im Voltameter; erst von 110° an nahm die Wasserstoffentwicklung ab, es trat Schwefelwasserstoff auf und bald nachher zeigte sich die Schwefelausscheidung. Bei steigender Temperatur nahmen diese Ausscheidungsprodukte zu, die Wasserstoffentwicklung ab und bei 130° hörte letztere ganz auf. Von 150° an, begann der Schwefel sich in der Flüssigkeit aufzulösen; jedoch erst bei 180° wurde dieselbe vollkommen klar. Die Schwefelentwicklung ist daher kaum sichtbar, da der ausgeschiedene Schwefel sich grösstentheils auflöst, ein Theil aber an der Elektrode schmilzt und krystal-

linisch erstarrt [5]). Die Flüssigkeit selbst färbt sich sehr stark gelb.

Bei sorgfältiger Beobachtung nimmt man wahr, wie von der negativen Electrode Bläschen aufsteigen, die immer kleiner werden; ein Beweis, dass sie von der Flüssigkeit absorbirt werden. Die Flüssigkeit riecht dann nicht nur sehr stark nach Schwefelwasserstoff, sondern der stechende Geruch nach schwefliger Säure ist nicht zu verkennen. Es scheint, als ob die Bläschen aus schwefliger Säure bestünden.

Schliesst man während des Erkaltens der Flüssigkeit von Zeit zu Zeit den Strom, so zeigt sich die Schwefelentwicklung bei niedrigeren Temperaturen, als im Anfange des Versuches. So konnte man in dem obigen Beispiele eine Schwefelentwicklung noch bei 70° wahrnehmen, während sie im Anfange des Versuches erst bei 110° bemerkt werden konnte.

Diese Schwefelausscheidung bei niederen Temperaturen, wenn die hohen schon vorangegangen sind, beruht wahrscheinlich auf Folgendem: Bei hinreichender Concentration wird Schwefelwasserstoff aus der Säure ausgeschieden; bei hohen Temperaturen erst die schweflige Säure. Wenn nun diese in der Flüssigkeit gelöst ist, und man elektrolysirt bei niederen Temperaturen, so findet der sich bildende Schwefelwasserstoff die schweflige Säure vor und bildet mit ihr den Schwefel.

Ausserdem tritt beim Erkalten immer mehr und mehr eine starke Trübung auf, die theils von dem aufgelösten und beim Erkalten sich wieder ausscheidenden Schwefel herrühren mag, anderntheils aber auch von der oben besprochenen chemischen Entstehung des Schwefels kommen kann. Ist die Flüssigkeit vollkommen erkaltet und man stellt den gleichen Versuch noch einmal an, so tritt die

5) Warburg, a. a. O.

Schwefelentwicklung statt bei 110° schon bei 80—90° auf, obschon das spec. Gewicht der Flüssigkeit nach dem ersten Versuch geringer geworden ist.

Vergrössert man die Stromesdichtigkeit, was durch Verkleinern der Elektroden oder durch grössere Elementenzahl erreicht werden kann, so tritt der Punkt der Schwefelausscheidung erst bei einer höheren Temperatur auf, als im umgekehrten Falle[6]). Bei concentrirteren Lösungen tritt die Schwefelausscheidung früher auf, als bei verdünnten.

Hiemit sind also die Ergebnisse, zu denen Warburg gelangt ist, vollständig bestätigt worden; die quantitative Bestimmung der verschiedenen secundären Produkte aber war unmöglich, so dass die Elektrolyse der Schwefelsäure sich als unbrauchbar erwies, um durch sie die gestellte Aufgabe zu lösen. Die folgende Tabelle enthält eine Zusammenstellung der einzelnen Versuche, welche den vorstehenden Erörterungen zu Grunde liegen:

No.	Mischungsverhältniss von H_2SO_4 zu H_2O.	Spec.-Gew. bei Temp.		Temp. bei welcher sich S ausscheidet.	Stromstärke, gemessen in mgr. Silber in 1 min.
1.	10 : 0	1.843	15°	0°	verschieden
2.	9 : 1	1.813	13°	15°	1.9540
3.	"	"	"	25°	4.5600
4.	8 : 2	1.765	17°	30°	2.0800
5.	"	"	"	40°	5.6021
6.	7 : 3	1.681	15°	60°	2.0591
7.	"	"	"	70°	5.5102
8.	6 : 4	1.598	14°	110°	1.9540
9.	"	"	"	120°	2.2300
10.	"	"	"	130°	4.4791

6) Warburg a. a. O.

II.

Elektrolyse der Kupfervitriollösung.

a) Verdünnte Kupfervitriollösung.

Aehnliche Verhältnisse, wie bei der verdünnten Schwefelsäure treten auch hier beim Elektrolysiren zu Tage.

Wird die Kupfervitriollösung so verdünnt, dass die Flüssigkeit nur schwach bläulich erscheint, so scheidet sich bei der Elektrolyse ausser Kupfer auch noch Wasserstoffgas an der negativen Elektrode ab. Erwärmt man nun den Zersetzungsapparat, so nimmt die Wasserstoffentwicklung ab und hört nahe beim Siedepunkt der Flüssigkeit ganz auf; beim Erkalten erscheint dieselbe wieder.

Geht man dagegen mit der Verdünnung der Kupfervitriollösung so weit, dass bei gewöhnlicher Temperatur während der Elektrolyse kein Kupfer, sondern nur Sauerstoff und Wasserstoff erscheint, wobei dann die Flüssigkeit wie Wasser aussieht, und säuert dieselbe mit Schwefelsäure an, so verhält sich diese Flüssigkeit, wie die verdünnte Schwefelsäure. Erhitzt man dieselbe und schliesst von Zeit zu Zeit den Strom, so bemerkt man die Wasserstoffabnahme nicht, sie tritt aber sogleich zu Tage, sobald sich an der Elektrode der schwammige Kupferniederschlag zeigt; die Kupferausscheidung fällt zwischen die Temperaturen von 80°—100°. Beim Abkühlen der Flüssigkeit tritt die Wasserstoffentwicklung wieder auf.

b) Concentrirte Kupfervitriollösung.

Zwei Zersetzungsapparate von gleicher Grösse, beide gefüllt mit concentrirter Kupfervitriollösung, wurden in den Strom eingeschaltet, der, je nach der Stromstärke, welche

man anwenden wollte, von 10 Meidinger'schen oder 2 bis 4 Grove'schen Elementen erzeugt wurde.

Die negativen Elektroden bildeten zwei blanke Platinbleche von gleicher Grösse, während als positive Kupferelektroden verwendet wurden, damit sich die Concentration während des Versuches nicht änderte. Es wurde ferner Sorge getragen, dass die Elektroden in beiden Zersetzungsapparaten gleich weit von einander abstünden. Nachdem die Elektroden gewogen waren, wurden folgende Versuche angestellt:

1. Beide Zersetzungsapparate erhielt man auf gewöhnlicher Temperatur. Der Strom wurde geschlossen und nach einiger Zeit wieder geöffnet; dabei schied sich an der negativen Elektrode kein Wasserstoff, sondern nur Kupfer aus. Die Elektroden wurden sorgfältig gewaschen und unter der Luftpumpe getrocknet, darauf wieder gewogen. Die Zunahme ergab, dass an beiden Elektroden gleich viel Kupfer sich während der gleichen Zeit ausschied.

2. Der eine Zersetzungsapparat wurde auf 80° erwärmt, während der zweite auf gewöhnlicher Temperatur erhalten blieb. Nach geschehener Elektrolyse fand sich nun das merkwürdige Resultat, dass der Niederschlag an der erwärmten Elektrode um ein Bedeutendes schwerer war, als an der kalt gebliebenen. Aber nicht nur diess war der alleinige Unterschied, sondern auch in der Farbe und in der Bildung des Niederschlages differirten die beiden Elektroden sehr von einander. Während die erwärmte Elektrode einen prachtvoll dunkelrothen, grobkörnig krystallinischen (besonders wenn starke Ströme angewendet wurden) Niederschlag zeigte, hatte die kalt gebliebene einen schönen hellrosafarbenen, glatten Ueberzug. Die erwärmte Elektrode zeigte zu dem noch eine Ablagerung in Längsstreifen, die besonders bei starken Strömen sehr schön markirt hervor-

treten. Die Bildung dieser Streifen geschieht wahrscheinlich durch die an der Elektrode niederfliessende Flüssigkeit.

Die erwärmte Elektrode wurde gut in heissem, die kalt gebliebene in kaltem Wasser abgewaschen; beide Elektroden unter der Luftpumpe getrocknet, dann gewogen. Folgende Zusammenstellung einiger Versuche zeigt die Gewichtsverschiedenheit beider Elektroden.

Niederschlag an den Elektroden.					Verhältniss von warm zu kalt.	Zahl der Elemente.
No.	Zeit	kalt	warm	Temp.		
1	200′	323.6	410.1	80°	1.267	10 Meid.
2	200′	533.3	657.6	„	1.233	„
3	300′	284.8	347.6	„	1.219	6 „
4	30′	464.8	502.4	60°	1.087	4 Grove
5	50′	330.0	341.7	„	1.071	2 „
6	200′	513.3	537.7	„	1.047	10 Meid.

Aus dieser Tabelle ersieht man sogleich, dass die Temperatur eine wesentliche Rolle spielt.

Die nächste Frage, die sich an die Verschiedenheit der Gewichtszunahmen der Elektroden anknüpft, ist: Bleibt das elektrolytische Gesetz dennoch für verschiedene Temperaturen richtig?

Um diese Frage zu beantworten, wird es nöthig sein, zu untersuchen, ob nicht noch andere Körper sich auf der erwärmten Elektrode niedergeschlagen haben, und die Quantität des Kupfers auf derselben zu bestimmen. Die erwärmt gewesene Elektrode, die unter der Luftpumpe getrocknet war, legte ich in eine von Feuchtigkeit befreite Glasröhre; durch dieselbe leitete ich einen Wasserstoffstrom, welcher, um ihn zu trocknen, zuerst durch concentrirte Schwefel-

säure, dann durch ein Aetzkali- und ein Chlorcalciumrohr ging. Am Ende der Glasröhre, wo der Wasserstoff austrat, wurde eine vorher gewogene Chlorcalciumröhre angebracht und darauf die Röhre bis zum Glühen erhitzt. Nach diesem Verfahren hatte die Elektrode die gewöhnliche Kupferfarbe angenommen, aber obschon sie an Gewicht verloren hatte, so übertraf sie immer noch die kalt gebliebene. Die Chlorcalciumröhre nahm, dem obigen Verluste entsprechend, an Wassergehalt zu; es folgt also hieraus, dass das Kupfer an der warmen Elektrode oxydirt war.

Niederschlag an den Elektroden.						Zunahme in CaCl	Daraus O berechnet.	Verlust an den Electroden.	Diff.
No.	Zeit	kalt	warm	Temp.	Diff.				
1	40′	92.2	108.6	91°	16.4	10.0	8.9	6.3	0.6
2	30′	70.8	88.5	90°	17.7	8.3	7.4	6·0	1.4
3	50′	98.6	118.2	90°	19.6	8.8	7.8	7.4	0.4

Ein Theil des Gewichtsüberschusses der Elektrode aus der warmen Lösung war also als Sauerstoff bestimmt worden. In Bezug auf den übrigen Theil dieses Ueberschusses waren drei Möglichkeiten vorhanden, entweder schützen die durch den Wasserstoffstrom schon reducirten Kupfertheilchen die darunter befindlichen vor weiterer Reduction, oder es schied sich überhaupt mehr Kupfer an der erwärmten Elektrode aus, oder es ist Kupfer mit Schwefel in Verbindung getreten, als Schwefelkupfer.

Einen frischen, gut in heissem Wasser ausgewaschenen Niederschlag löste ich in chemisch reiner Salpetersäure auf und setzte Chlorbaryum zu; es entstand kein Niederschlag, ein Beweis also, dass kein Schwefelkupfer auf der Elektrode enthalten war.

Darauf löste ich einen solchen Niederschlag wiederum in Salpetersäure auf, setzte aber eine heisse Aetzkalilösung zu, worauf ein Niederschlag von Kupferoxyd erfolgte. Der Niederschlag wurde auf einem Filtrum sorgfältig mit heissem Wasser ausgewaschen, getrocknet und im Platintiegel geglüht. Nachdem dann das Gewicht des Platintiegels und der Asche des Filters vom Gewicht des Ganzen abgezogen war, erhielt ich für die Niederschläge No. 1, 2, 3 in der vorigen Tabelle folgende Resultate:

Niederschlag an den Elektroden.						Kupferoxyd.		Diff.
No.	Zeit.	kalt.	warm.	Temp.	Diff.	berech.	gefund.	
1	40′	92.2	108.6	91°	16.4	115.4	115.4	0.0
2	30′	70.8	88.5	90°	17.7	88.6	87.0	1.6
3	50′	98.6	118.2	90°	19.6	123.4	123.5	0.1

Hieraus folgt nun, dass die Reduction durch den Wasserstoffstrom keine vollständige war; dann zweitens, dass das elektrolytische Gesetz hier auch bei verschiedenen Temperaturen gilt.

Es frägt sich jetzt nur noch, woher das Kupferoxyd und -oxydul kommt?

Ich bildete mir einen Kupferniederschlag bei gewöhnlicher Temperatur; erhitzte dann denselben in der Kupfervitriollösung. Es ergab sich, dass das Kupfer oxydirt wurde. Darauf legte ich die Elektrode in die Verbrennungsröhre, leitete getrockneten Wasserstoff darüber und reducirte das Kupferoxyd. Es kam wieder das ursprüngliche Gewicht heraus:

Der Kupferniederschlag wog . . 14.3,
oberflächlich oxydirt 16.7,
nach geschehener Reduction . . 14.3.

Das während der Elektrolyse im erwärmten Zersetzungsapparate ausgeschiedene Kupfer wird durch die Flüssigkeit selbst oxydirt; die Gewichtszunahme und die Farbe der erwärmten Elektrode ist also blos dieser Oxydation zuzuschreiben. Während aber das kalt niedergeschlagene und nachher in der Lösung erhitzte Kupfer sich nur oberflächlich oxydirte und desshalb durch Wasserstoff vollkommen reducirt werden konnte, war das aus der warmen Lösung niedergeschlagene Kupfer durch und durch theilweise oxydirt und widerstand desshalb der reducirenden Einwirkung des Wasserstoffes.

III.

Elektrolyse des salpetersauren Silbers.

Wenn ich wieder die gleichen Zersetzungsapparate nahm, statt der Kupferelektroden aber solche von Silber anwandte, die Gefässe mit ziemlich concentrirter Lösung von salpetersaurem Silber füllte, dann die eine Zersetzungszelle auf 80° erwärmte und den Strom 30′ lang schloss, so schied sich ohne Entwicklung von Wasserstoff an beiden Elektroden gleichviel Silber aus:

warm	bei	kalt
355.0	80°	356.3

Hiebei ist zu bemerken, dass der Niederschlag an der erwärmten Elektrode blätterig krystallinisch ist und leicht von derselben abfällt; daher wohl der obige kleine Unterschied zwischen warm und kalt.

Das elektrolytische Gesetz bleibt also auch hier in Kraft, und es ist zu erwarten, dass dasselbe auch bei anderen Elektrolyten bei verschiedenen Temperaturen seine Gültigkeit beibehält.

Herr Beetz legte ferner eine Abhandlung vor:

„Ueber das elektrische Leitungsvermögen des Wassers und der Säuren; von F. Kohlrausch."

Die vorliegende Mittheilung enthält die Resultate einer fortgesetzten Untersuchung über das Leitungsvermögen der Elektrolyte.[1])

Zur Widerstandsbestimmung dienten inducirte Wechselströme mit dem Weber'schen Dynamometer in der Wheatstone'schen Brücke, so wie diess früher beschrieben worden ist (l. c. S. 3).

I.
Das Wasser.

Ueber das Leitungsvermögen des Wassers liegen viele auseinandergehende Angaben vor. Da man jedoch weiss, dass dieser Werth in hohem Maasse durch äusserst geringe, chemisch kaum nachweisbare Verunreinigungen vergrössert werden kann, so genügt es hier die kleinsten vorhandenen Zahlen zu erwähnen, welche von Magnus und von Quincke gelegentlich anderer Untersuchungen mitgetheilt werden: ersterer fand das auf Quecksilber bezogene Leitungsver-

---

[1]) Die früheren Aufsätze siehe Gött. Nachr. 1868. 415; 1874. 405. Pogg. Ann. CXXXVIII. 280. 370; CLIV. 1. 215. — Auf die zuletzt genannte mit O. Grotrian gemeinsam ausgeführte Arbeit beziehen sich die Citate.

mögen k des Wassers bei 20° $k.10^{10} = 1,33$, letzterer für 15,°5 $k.10^{10} = 2,16$.[2])

Auch für diese Zahlen, welche von den Beobachtern nur beiläufig erhalten wurden, ist von vornherein wahrscheinlich, dass sie nur obere Grenzen für k darstellen. Ich habe desswegen versucht, ob man durch Sorgfalt in der Darstellung reinen Wassers zu noch kleineren Werthen und vielleicht zu einem bestimmten Grenzwerth gelangen kann.

Ich destillirte dasselbe Wasser folgeweise über übermangansaures Kali, Ätzkali und saures schwefelsaures Kali, um organische Verbindungen zu zerstören, Säuren und Ammoniak zurückzuhalten. Das so gewonnene Wasser wurde dann noch einmal durch einen Platin-Kühler destillirt, von welchem es gleich in eine Platinschale tropfte, in der man den Widerstand sofort bestimmte. Die Innenfläche dieser Schale bildete nämlich die eine Elektrode, eine concentrisch angebrachte kleinere Schale die zweite. Der Quecksilber-Widerstand des zwischenliegenden Raumes war empirisch ermittelt worden.

Die so gewonnenen Leitungsvermögen schwankten erheblich, blieben aber stets unter 1,3; der kleinste Werth, welchen ich erreichte, ist in der That 2 bez. 3mal kleiner als die oben angeführten Zahlen. Er betrug

$$\text{für } 22^0 \quad k.10^{10} = 0,72.$$

Aber auch von dieser Zahl kann ich noch nicht behaupten, dass sie wirklich das elektrische Leitungsvermögen des reinen Wassers darstellt. Durch rasches Destilliren nämlich wurde das Leitungsvermögen vergrössert, jedenfalls wegen mitgerissener flüssiger Theile. Anderseits aber verbot sich aus zwei Gründen eine beliebig langsame Destillation. Denn erstens zeigte das bereits sehr reine

---

[2]) Magnus, Berl. Monatsberichte 1861 S. 872. Quincke, Pogg. Ann. CXLIV. 22.

Wasser in der Retorte, trotz eingeworfenen Stückchen Platin, bei langsamem Sieden leicht Siedeverzüge. Zweitens aber musste man die Operation auch desswegen beschleunigen, weil das Destillat durch blosses Stehen in der Platinschale alsbald ein grösseres Leitungsvermögen anzunehmen begann.

Obwohl also das obige Wasser zu dem reinsten jemals dargestellten gehören dürfte, so lässt sich doch nicht behaupten, dass es vollkommen rein gewesen, und dass nicht der Werth $k = 0{,}000000000072$ ebenfalls nur als eine obere Grenze anzusehen sei.

Für die Praxis gibt freilich auch diese Zahl dem Wasser die Bedeutung eines galvanischen Nichtleiters, denn man kann leicht überschlagen, dass eine Säule obigen Wassers von 1^{mm} Länge denselben Widerstand darbietet, wie eine Kupferleitung von gleichem Querschnitt und von einer Länge etwa gleich dem Durchmesser der Mondbahn. Auch leitete käuflicher absoluter Alkohol etwa 4mal besser als obiges Wasser. Erneuerte Destillation brachte den Alcohol auf $k \cdot 10^{10} = 0{,}34$, also immer noch die Hälfte von obiger Zahl. Äther freilich zeigte $k \cdot 10^{10} < 0{,}01$.

Ich will einige Proben von der beispiellos empfindlichen Reaction auf die Reinheit des Wassers durch sein Leitungsvermögen mittheilen: Durch blosses Stehen in der Platinschale unter dicht schliessender Glasglocke stieg das Leitungsvermögen eines Destillates von $k \cdot 10^{10} = 0{,}77$ an in 5 Stunden auf 1,5, in 20^{h} auf 3,5, in 80^{h} auf 8,6, in 44 Tagen bis auf 30. — Tabakrauch vermehrte das Leitungsvermögen binnen kurzer Zeit in auffälliger Weise. — Ja, als man versuchte, das Wasser unter der Luftpumpe auf einen Einfluss gelöster Gase zu prüfen, zeigte sich nach dem Evacuiren eine beschleunigte Zunahme des Leitungsvermögens, welche offenbar von den flüchtigen Säuren des etwas ranzigen Fettes herrührte. —

Ein Milliontel H_2SO_4 oder HNO_3 (d. h. ein Tropfen in etwa 60 Liter) bewirkt ferner im Wasser ungefähr das 10fache von obigem Leitungsvermögen. —

Endlich verdient bemerkt zu werden, dass die Destillation eines Wassers durch einen Platinkühler $k \cdot 10^{10} = 2{,}4$, durch einen Glaskühler aber den dreifachen Werth 7,3 ergab.

Es ist hiernach erklärlich, dass die meisten Angaben über das Wasser vielfach grössere Leitungsvermögen enthalten, als die hier gefundene oder auch als die von Magnus und von Quincke mitgetheilte Zahl. Anderseits sieht man, ein wie bequemes und empfindliches Reagens auf die Reinheit des Wassers der Chemiker in dem elektrischen Leitungsvermögen besitzen würde. Die Abwesenheit von sämmtlichen unorganischen Körpern und voraussichtlich von der Mehrzahl organischer Substanzen im Wasser, bis zu jeder chemisch in Betracht kommenden Grenze, lässt sich auf diesem Wege leicht feststellen.

Ich bemerke noch, dass verschiedene untersuchte Schnee- und Regenwässer Leitungsvermögen zwischen $k. 10^{10} = 4{,}1$ und 19,8 ergaben. Fortgesetzte Beobachtungen hierüber könnten, indem sie den einfachsten und empfindlichsten Maasstab für eine mittlere Reinheit des Niederschlages geben, ein meteorologisches Interesse gewähren.

II.

Die Säuren.

Den hier mitzutheilenden Resultaten liegt die Untersuchung von 59 verschiedenen wässrigen Lösungen zu Grunde. Besondere Aufmerksamkeit habe ich der S c h w e f e l s ä u r e zugewandt, weil bei deren stärkeren Lösungen höchst merkwürdige, bisher unbekannte Verhältnisse zu Tage traten, welche für den Einblick in das Wesen des Wider-

standes zersetzbarer Leiter neue Anhaltspunkte eröffnen. Zu ähnlichen Schlussfolgerungen wie die Schwefelsäure führt die Essigsäure. Die Gruppe der Chlor-, Brom- und Jod-Wasserstoffsäure liefert gleichfalls ein interessantes Resultat durch den Zusammenhang des elektrischen Leitungsvermögens mit der Anzahl der gelösten Molecüle. Ausser den genannten Körpern sind noch Phosphorsäure, Oxalsäure und Weinsäure beobachtet worden.

Im Allgemeinen habe ich die Säuren bis zu der unter gewöhnlichen Umständen stattfindenden Grenze ihrer Löslichkeit in Wasser untersucht, Brom- und Jod-Wasserstoff jedoch nur in verdünnter Lösung. Letztere Substanzen enthielten etwas freies Brom bez. Jod.

Gerade so wie früher (l. c. S. 225) wurde aus den Beobachtungen eine Tabelle für runde Mischungsverhältnisse abgeleitet, deren Zahlen die Genauigkeit der directen Beobachtung bewahren. Ueber diese Tabelle ist zu bemerken, dass die mit % aufgeführten Zahlen Gewichtstheile der Säure in 100 Gewichtstheilen der Lösung bedeuten. Die, auf Wasser von 4° bezogenen, specifischen Gewichte gelten bei H_2SO_4, $H_2C_2O_4$, $\overline{T}$ und $\overline{A}$ für 18,°0; bei den übrigen für 15,°0. Das Leitungsvermögen k gilt durchweg für 18,°0; als Einheit dient das Leitungsvermögen des Quecksilbers von 0°. Die letzte Spalte enthält unter $\frac{\triangle k}{k}$ die Zunahme des Leitungsvermögens auf 1° in Theilen des Leitungsvermögens bei 18°. Da die Zunahme aus Messungen bei 18° und 26° abgeleitet worden ist, so würde man die Bedeutung dieser Zahlen eigentlich durch $\frac{1}{k_{18}}\left(\frac{dk}{dt}\right)_{22}$ zu bezeichnen haben. Bei der Schwefelsäure sind bis zu 40% die von Grotrian gefundenen Temperaturcoefficienten mitbenutzt worden.

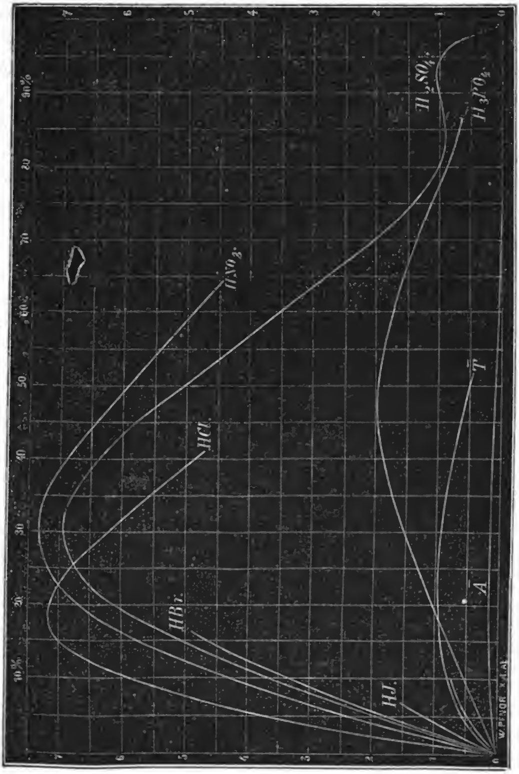
Die Zahlen zu den eingeklammerten Procentgehalten sind graphisch interpolirt worden.

Lösung.	Specif. Gewicht	$10^8 k_{18}$	$\frac{\Delta k}{k_{18}}$
H_2SO_4.			
1 %		429	0,0112
2,5	1,0161	1020	0,0115
5	1,0331	1952	0,0121
10	1,0673	3665	0,0128
15	1,1036	5084	0,0136
20	1,1414	6108	0,0145
25	1,1807	6710	0,0154
30	1,2207	6912	162
35	1,2625	6776	170
40	1,3056	6361	178
(45)	1,3508	5766	186
50	1,3984	5055	193
(55)	1,4487	4280	201
60	1,5019	3487	213
65	1,5577	2722	230
70	1,6146	2016	256
75	1,6734	1421	291
78		1158	323
80	1,7320	1032	349
81		985	359
82		947	365
83		924	369
84		915	369
85	1,7827	916	365
86		926	357
87		944	349
88		965	339
89		986	330
90	1,8167	1005	320
91		1022	308
92		1030	295
93		1024	285

Lösung.	Specif. Gewicht	$10^8 k_{18}$	$\frac{\Delta k}{k_{18}}$
H_2SO_4.			
94		1001	280
95	1,8368	958	279
96		885	0,0280
97	1,8390	750	0,0286
100 %	1,8354	80	0,0400
HCl.			
5 %	1,0242	3693	0,0159
10	1,0490	5902	157
(15)	1,0744	6980	156
20	1,1001	7132	155
(25)	1,1262	6767	154
30	1,1524	6200	153
(35)	1,1775	5535	0,0152
40	1,2007	4826	
H Br.			
5 %	1,0322	1789	0,0153
10	1,0669	3327	0,0153
15	1,1042	4630	0,0151
H J.			
5 %	1,0370	1249	0,0158

Lösung.	Specif. Gewicht	$10^8 k_{18}$	$\frac{\Delta k}{k_{18}}$
H_3PO_4			
5%	1,0270	292	0,0100
10	1,0548	531	0,0104
(15)	1,0841	797	109
20	1,1151	1059	114
(25)	1,1472	1315	121
30	1,1808	1551	130
35	1,2160	1742	140
(40)	1,2530	1884	150
(45)	1,2921	1956	161
50	1,3328	1943	174
(55)	1,3757	1852	189
(60)	1,4208	1717	207
(65)	1,4674	1545	229
70	1,5155	1345	252
(75)	1,5660	1132	279
80	1,6192	917	309
85	1,6763	730	350
87	1,7001	663	0,0372
$H_2C_2O_4$			
3,5%	1,0156	476	0,0142
7,0	1,0326	734	0,0144

Lösung.	Specif. Gewicht	$10^8 k_{18}$	$\frac{\Delta k}{k_{18}}$
$\overline{T}$			
5%	1,0216	56,2	0,0186
10	1,0454	76,3	191
(15)	1,0695	87,9	190
20	1,0950	93,4	187
(25)	1,1211	93,9	192
30	1,1484	90,3	200
(35)	1,1763	83,2	210
40	1,2064	73,7	223
(45)	1,2360	62,2	242
50	1,2672	49,9	0,0265
$\overline{A}$			
0,3%		2,98	
1		5,48	
5	1,0058	11,47	0,0163
10	1,0133	14,30	169
(15)	1,0195	15,18	174
20	1,0257	15,04	179
(25)	1,0325	14,24	182
30	1,0393	13,12	186
(35)	1,0445	11,72	191
40	1,0496	10,13	196
(45)	1,0550	8,49	194
50	1,0600	6,93	194
(55)	1,0630	5,52	200
60	1,0655	4,28	206
(65)	1,0678	3,17	209
(70)	1,0685	2,20	210
75	1,0693	1,37	210
(80)	1,0690	0,76	0,0210
99,7	1,0485	0,0004	



HNO_3
HCl
HBr
HJ
H_2SO_4
H_3PO_4
T
A

Eine Uebersicht über die Abhängigkeit des Leitungsvermögens vom Säuregehalt bietet beistehende Figur mit den Procentgehalten als Abscissen, den Leitungsvermögen als Ordinaten. Man findet ausser den Substanzen der obigen Tabelle noch die früher beobachtete Salpetersäure (l. c. S. 223) eingezeichnet. Die punctirten Curven für Weinsäure und Essigsäure haben 10fach vergrösserte Ordinaten.[3])

Aus den angegebenen Resultaten verdient folgendes hervorgehoben zu werden.

Die Reihenfolge der Säuren nach der Güte des Leitungsvermögens bei 18°, jedesmal die günstigsten Lösungsverhältnisse vorausgesetzt, ist:

$$HNO_3\ HCl\ H_2SO_4\ (HBr\ HJ)\ H_3PO_4$$
$$H_2C_2O_4,\ \bar{T},\ \bar{A}.$$

Der quantitative Unterschied ist sehr bedeutend, indem die Salpetersäure 480mal besser leitet als die Essigsäure.

Zieht man in den Vergleich nach dem angegebenen Gesichtspuncte noch die anderen bis jetzt beobachteten Flüssigkeiten, so schliessen sich die Chloralkalien an den Jodwasserstoff an, die Chloride der alkalischen Erden folgen auf die Phosphorsäure. Dann kommen Zinkvitriol und Kupfervitriol, welche, obwohl abermals erheblich schlechter leitend, doch noch weit über der Weinsäure stehen. Ich bemerke vorläufig, dass letzteres mit einer beträchtlichen Anzahl anderer Salze, die ich untersucht habe, ebenso der Fall ist.

Wenn ich endlich hinzufüge, dass Ätzkali und Ätznatron in mässiger Concentration fast so gut leiten wie

---

[3]) Die kurze unbezeichnete Curve bedeutet die Oxalsäure, aber mit 2 Moleculen Kristallwasser, welches in der Tabelle nicht mitgezählt worden ist.

gleich concentrirte Schwefelsäure, dass Ätzkali sowie Chlorammonium unter günstigen Verhältnissen fast $^3/_4$ der bestleitenden Salpetersäure erreichen, so dürfte hieraus zu schliessen sein, dass nicht der saure Charakter an sich, wie man wohl annimmt, das Leitungsvermögen einer Flüssigkeit begünstigt. Ich möchte vielmehr einstweilen glauben, dass es die Wasserstoff-Verbindung ist, welcher die gute Leitung zukommt.

Als bemerkenswerthe Eigenschaften der einzelnen Körper sind folgende Thatsachen zu nennen.

1. Die Schwefelsäure. Die Beobachtungen bis zu 60% bestätigen im Wesentlichen das schon Bekannte. Bei 30,4% oder dem specifischen Gewicht 1,224 liegt ein Maximum $k \cdot 10^8 = 6914$.[Anm.] Zunächst nimmt dann die Leitungsfähigkeit ab; aber nun keineswegs fortwährend weiter, wie man bis jetzt annahm, sondern nachdem bei 84,3% (1,777 sp. G) ein Minimum 913 erreicht ist, erfolgt ein abermaliges Anwachsen zu einem zweiten Maximum 1031 bei 92,1% (1,828 sp. G.) und dann eine rasch beschleunigte Abnahme.

Das zu 100% gefundene Leitungsvermögen 80 beträgt nur den 86. Theil des Hauptmaximums und ist etwa 12mal kleiner als bisher angegeben wurde. Der Grund des letzteren Umstandes dürfte darin liegen, dass man wahrscheinlich immer nur die käufliche Säure, die niemals wasserfrei ist, als concentrirte bezeichnete. Die obige dagegen wurde nach Zusatz von SO_3 zu käuflicher Säure durch Umkristallisiren erhalten. Nach vorgenommener Analyse würden freilich auch hier noch einige Zehntel Procent an der vollkommenen Sättigung gefehlt haben, so dass die Zahl $k \cdot 10^8 = 80$ nur eine Annäherung und zwar wohl eine obere Grenze darstellt.

Anm. Der früher mit Nippoldt gefundene Werth 7727 für 22° oder. 7255 für 18° ist, wie ich bereits bemerkt habe (l. c. S. 7),um 4,7% zu gross Die Lage des Maximums (1,233 sp. G.) stimmt nahe überein.

Die Tabelle bricht mit 100% ab, die Curve aber ist noch eine kurze Strecke fortgesetzt und zwar wieder ansteigend. Es soll diess bedeuten, dass das Leitungsvermögen der rauchenden Säure zunächst wieder zunimmt. Qualitativ habe ich mich hiervon sowohl durch Zusatz von SO_3 zu H_2SO_4 wie durch allmählichen Zusatz von Wasser zu rauchender Säure überzeugt. Da man weiss, dass geschmolzene SO_3 nicht leitet, so darf man noch ein Maximum zum wenigsten zwischen H_2SO_4 und SO_3 annehmen.

Die Schwefelsäure hat also bei 18° mindestens drei Maxima des Leitungsvermögens (6914 bei 30,4% und 1031 bei 92,1% H_2SO_4; das dritte für eine rauchende Säure) und zwei Minima (913 bei 84,3% und höchstens 80 bei 100%).

Ein ähnlich merkwürdiges Verhalten wie k selbst zeigen auch die Temperatur-Coefficienten $\frac{\Delta k}{k}$ in der letzten Spalte der Tabelle. Anfangs langsam wachsend, erfahren sie von etwa 70% an eine rasch beschleunigte Zunahme und erreichen ein Maximum beiläufig da, wo k selbst das erste Minimum hat. Sogar fernerhin scheint noch ein Mimimum und ein Maximum zu folgen, wiederum den umgekehrten Puncten für k selbst ungefähr entsprechend. Nordhäuser Schwefelsäure zeigt nämlich einen erheblich kleineren Coefficienten als 0,04. Diese letztere für 100% gefundene Zahl unterliegt freilich einer gewissen Unsicherheit, weil es schwer hält, eine Aufnahme von Wasser während der Versuche mit völliger Sicherheit auszuschliessen.

Ich füge endlich hinzu, dass auch der hier nicht mitgetheilte Temperatur-Coefficient zweiter Ordnung in der Nähe von 84,3% und 100% besonders hohe Werthe erreicht.

2. Die Wasserstoffsäuren. An der Salzsäure ist vor Allem bemerkenswerth, dass sie die weitaus bestleitende bekannte Substanz ist, wenn man nach dem Leitungsvermögen bei einem bestimmten geringen Zusatz zum Wasser fragt. 2 Gewichtstheile HCl bewirken etwa dieselbe Leitung wie 3 Theile HNO_3 oder 4 Theile H_2SO_4. Schon bei 18,3% (1,092 sp. G.) wird das Maximum 7174 erreicht.

Bromwasserstoff verfolgt, soweit er untersucht worden ist, nahezu die Curve der Schwefelsäure, Jodwasserstoff leitet abermals erheblich schlechter. Ueber den Zusammenhang dieser Thatsache mit dem Moleculargewicht werden wir nachher reden.

Bemerkenswerth ist in der Gruppe der Wasserstoffsäuren ferner die fast vollkommene Gleichheit der Temperatur-Coefficienten. Dieselbe verdient Beachtung um so mehr, als die gleiche wechselseitige Uebereinstimmung bereits bei den Chloriden der Alkalien und alkalischen Erden in verdünnter Lösung gefunden wurde (l. c. S. 229). Doch betrugen die Coefficienten dort etwa $^1/_{48}$, bei den Säuren belaufen sie sich nur auf $^1/_{63}$. Darin dass die Coefficienten mit wachsendem Gehalt zunächst ein wenig abnehmen, wie schon Grotrian bemerkte, schliesst sich die Salzsäure der Salpetersäure und den genannten Chloriden an.

3. Die Phosphorsäure besitzt bis etwa 35% hinauf ein mit dem Gehalt fast proportionales Leitungsvermögen. Bei 46,8% (1,307 sp. G.) wird später ein Maximum = 1962 (also etwa $^1/_4$ der HNO_3 max.) erreicht, und von da an steigt die Curve fast symmetrisch wieder ab. Der anfängliche Temperaturcoefficient $^1/_{100}$ ist der kleinste bis jetzt an einem Elektrolyten beobachtete; dagegen gehört der der gesättigten Lösung von 87% zugehörige Coefficient

$^1/_{27}$ zu den allergrössten. Hierbei verdient Beachtung, dass die gesättigte Lösung eine grosse mechanische Zähigkeit besitzt.

4. An der Oxalsäure zeigt der kurze Verlauf bis zur Sättigung (7 %) bereits eine sehr starke Krümmung. Nach der unten anzugebenden Formel würde schon bei 10 % das Maximum eintreten.

5. Die Weinsäure zeichnet sich ebenfalls durch eine bedeutende anfängliche Krümmung der Curve aus. Da man das Gleiche an der Essigsäure bemerkt (vgl. die Tabelle), so ist man versucht, diese Erscheinung mit dem Kohlenstoffgehalt in Verbindung zu bringen. Das Maximum $k \cdot 10^8 = 94{,}2$ liegt bei 22,4% (1,107 sp. G.). Der Temperaturcoefficient steigt beschleunigt von $^1/_{54}$ bis $^1/_{38}$.

6. Die Essigsäure. Bei diesem Körper, der zu den wenigen gehört, welche bei gewöhnlicher Temperatur in allen Mischungsverhältnissen mit Wasser flüssig sind, findet sich die merkwürdige Thatsache, dass ein Nichtleiter mit einem anderen Nichtleiter (Wasser) gemischt einen Leiter gibt. Das zu dem Eis-Essig von 99,7% gehörige Leitungsvermögen $k \cdot 10^8 = 0{,}0004$ (etwa ein 18-Milliontel der bestleitenden Schwefelsäure oder ein 16-Billiontel des Silbers) stellt diesen Körper zu den schlechtest leitenden Flüssigkeiten. Vom Wasser habe ich bemerkt, dass es höchstens das Leitungsvermögen $k \cdot 10^8 = 0{,}0072$ besitzt. Man findet demnach, dass der bestleitende Essig (16,6% $C_2H_4O_2$; sp. G. = 1,022), welcher $k \cdot 10^8 = 15{,}2$ zeigt, mindestens 2000 bez. 38000 mal besser leitet, als die Bestandtheile, aus denen er gemischt worden ist.

Die anfängliche starke Krümmung der Curve wurde bereits hervorgehoben. Dieselbe steigt vom reinen Wasser fast senkrecht an und lässt sich in ihrem ersten Theile beiläufig durch $k = a\sqrt{p}$ darstellen, wenn p den Procentgehalt bedeutet. In einem merkwürdigen Gegensatz hierzu

steht das anfänglich langsame Ansteigen, wenn man zu concentrirter Essigsäure allmählich Wasser zusetzt.

Der Temperaturcoefficient steigt von $^1/_{61}$ auf $^1/_{48}$; er scheint von 65% an aufwärts ziemlich constant zu bleiben, doch ist er vom Eisessig selbst nicht bestimmt worden.

III.

Formeln für das Leitungsvermögen verdünnter Lösungen.

Die vorigen Bemerkungen beschränken sich auf die durch Beobachtung gefundenen Thatsachen. Man begegnet danach auch bei den Säuren einer grossen Mannichfaltigkeit, nicht nur in der absoluten Grösse des Leitungsvermögens der verschiedenen gelösten Körper, sondern auch in der Form, nach welcher dasselbe durch den Grad der Concentration bedingt wird. Aus dem letzteren Grunde lässt sich ein allgemeiner quantitativer Vergleich der Substanzen nicht anstellen.

Um nun wenigstens die Anfangsstücke der Curven numerisch zu vergleichen, soll das Leitungsvermögen k noch als Function vom Säuregehalt p durch die Formel

$$k = \varkappa \cdot p - \varkappa' \cdot p^2$$

dargestellt werden, welche aus den niederen Concentrationen $p = 0{,}05$ und $p = 0{,}10$ (d. i. 5% und 10%) folgt. Für Oxalsäure wird $p = 0{,}035$ und 0,07 genommen. $\varkappa$ ist alsdann die Zahl, welche ich früher das specifische Leitungsvermögen der Substanz in verdünnter wässriger Lösung genannt habe (l. c. S. 235); $\varkappa'$ enthält die anfängliche Krümmung der Curve oder die Abweichung des Leitungsvermögens von der Proportionalität mit dem Säuregehalt.

Wir beschränken uns auf diejenigen Substanzen, für welche obige Formel auch noch für $p = 0{,}15$ genähert richtige Zahlen gibt. Weinsäure und Essigsäure werden

dadurch ausgeschlossen; Oxalsäure ist unter Vorbehalt zu nehmen. Für Jodwasserstoff liegt nur eine Beobachtung für $p = 0,05$ vor, also kann hier nur eine lineare Gleichung $k = \varkappa p$ berechnet werden.

Man erhält für

		$\varkappa$	$\varkappa'$
HCl	$k =$	$0,000887 . p$	$- 0,00297 . p^2$
HBr	$k =$	$0,000383 . p$	$- 0,00050 . p^2$
HJ	$k =$	$0,000250 . p$	
HNO_3	$k =$	$0,000534 . p$	$- 0,00101 . p^2$ [4])
H_2SO_4	$k =$	$0,000415 . p$	$- 0,00048 . p^2$
$H_2C_2O_4$	$k =$	$0,000167 . p$	$- 0,00089 . p^2$
H_3PO_4	$k =$	$0,000064 . p$	$- 0,00011 . p^2$

Werden die specifischen Leitungsvermögen $\varkappa$, anstatt wie bisher auf gleiche gelöste Gewichte der Säuren, nun auf chemisch äquivalente Mengen umgerechnet, d. h. auf solche Mengen, welche gleiche Mengen von Metall sättigen, so haben wir, durch A das Äquivalentgewicht bezeichnet,

	A	$A\varkappa$
HCl	36,5	0,0323
HBr	81	0,0311
HJ	128	0,0319
HNO_3	63	0,0336
$^1/_2(H_2SO_4)$	49	0,0203
$^1/_2(H_2C_2O_4)$	45	0,0075
$^1/_3(H_3PO_4)$	32,7	0,0021

$A\varkappa$ ist das specifische Leitungsvermögen nach Äquivalenten.

[4]) Die HNO_3 s. Gött. Nachr. 1874 S. 416. Ich benutze die Gelegenheit, ein Versehen daselbst zu corrigiren, betreffend 2 Nullen, die in dem Coefficienten des quadratischen Gliedes hinter dem Komma zu streichen sind. Dasselbe ist Pogg. Ann. CLIV S. 236 unter λ der Fall, während $A\varkappa$ daselbst eine Null zuviel enthält.

Für die Chloride der Alkalien und der alkalischen Erden wurde früher gefunden, dass die Grössen $A\varkappa$ bei allen von gleicher Ordnung sind (l. c. S. 236). Man sieht, dass diese Beziehung nicht etwa auf alle Säuren ausgedehnt werden kann. Die mehrbasischen leiten schlechter als die einbasischen und zwar theilweise erheblich viel schlechter.

Desto auffallender aber ist die grosse Übereinstimmung, welche $A\varkappa$ für die vier untersuchten einbasischen Säuren zeigt. Die Abweichung von dem Mittelwerth $A\varkappa = 0{,}0322$ beträgt höchstens 0,0014 oder 4,4 Procent.

IV.

Die Übereinstimmung der HCl, HJ, HBr und HNO_3 in Lösungen von gleicher Anzahl der Molecüle.

Diese Uebereinstimmung ist hier nicht auf verdünnte Lösungen beschränkt, wie bei den genannten Salzen, sondern erstreckt sich so weit als die Untersuchung ausgedehnt worden ist. Um diess zu zeigen, habe ich die Gewichtprocente der genannten Säuren in Molecülzahlen der Volumeinheit verwandelt, diese Zahlen für HCl mit den zugehörigen Leitungsvermögen graphisch dargestellt und durch eine Curve verbunden und aus letzterer dann zu den untersuchten Lösungen der anderen Säuren die Leitungsvermögen der HCl entnommen. Man findet sie nachstehend mit den beobachteten Leitungsvermögen zusammengestellt. Selbstverständlich sind die Anzahlen n der Molecüle in der Volumeinheit nur relative.

n	k . 10^7 HCl.	k . 10^7 beobachtet.	
67	200	187	HBr
139	365	347	HBr
214	496	477	HBr
41	130	127	HJ
104	289	297	HNO_3
209	488	505	HNO_3
458	701	720	HNO_3
587	715	732	HNO_3
734	688	705	HNO_3
1044	585	591	HNO_3
1368	463	464	HNO_3

Für die Lage der Maxima von k findet man aus den früheren Daten die nahe zusammenfallenden Molecül-Anzahlen 548 für HCl und 559 für HNO_3. Es stimmen demnach die Curven beider Säuren nach Einführung der Anzahl der Molecüle fast vollkommen überein. Auch von HBr ist wohl ausser Zweifel, dass die bis 15% gefundene Congruenz seiner Curve mit HCl sich zunächst fortsetzt, so dass möglicherweise dem HBr (und dann wohl auch dem HJ) dieselbe ungefähre Gleichheit des Maximums zukäme, welche an H_2SO_4, HNO_3 und HCl so merkwürdig ist.

Die gefundene Übereinstimmung in dem Leitungsvermögen der einbasischen Säuren, welche entsteht, sobald man die Anzahl der gelösten Molecüle einführt, scheint noch eine weitere Bedeutung durch das Faraday'sche elektrolytische Gesetz zu erhalten. Denn denken wir uns wässrige Lösungen von HCl und HNO_3 (oder innerhalb der beobachteten Grenzen auch HBr und HJ) mit gleicher Molecülzahl in gleichem Volumen. Diese Lösungen mögen

unter gleichen räumlichen Verhältnissen den gleichen elektromotorischen Kräften ausgesetzt sein, so sind nach Obigem in ihnen gleiche Ströme vorhanden, und nach dem Faraday'schen Gesetz haben also die Jonen eine gleiche relative Geschwindigkeit.

Wir folgen dabei der gebräuchlichen und wahrscheinlichen Annahme, dass nur die gelösten Stoffe zersetzt werden, nicht etwa das Wasser selbst.

Überlegt man nun endlich noch, dass das Wandern der Bestandtheile durch die Kräfte verursacht wird, welche auf die mit den Bestandtheilen wandernden Elektricitäten ausgeübt werden, und dass nach unseren Annahmen diese Scheidungskräfte gleich sind, so entsteht der interessante Satz, (der vorläufig für HBr und HJ auf die untersuchten Grenzen beschränkt wird), dass in Lösungen von gleicher Molecülzahl HCl, HBr, HJ oder $H(NO_3)$ die Bestandtheile durch gleich grosse Scheidungskräfte mit nahezu gleicher wechselseitiger Geschwindigkeit an einander vorbei bewegt werden.

Wir wollen, mit allem Vorbehalt freilich, den ein so wenig erforschtes Gebiet verlangt, noch versuchen, eine mögliche mechanische Ursache für die gefundene Übereinstimmung aufzudecken. HCl, HBr und HJ gehören zu den Substanzen, für welche Hittorf das Verhältniss der von den beiden elektrolytisch wandernden Bestandtheilen zurückgelegten Strecken ermittelt hat.[5]) Danach überwiegt hier die Geschwindigkeit des Wasserstoffs bedeutend diejenige des negativen Bestandtheils.

Da die übrigen von Hittorf untersuchten Säuren dasselbe zeigten, so scheint es erlaubt anzunehmen, dass auch von $H(NO_3)$ der Wassertoff den überwiegenden Theil des Weges zurücklegt.

[5]) Pogg. Ann. CVI. 394 u. 398.

Sonach wird wahrscheinlich die gefundene Gleichheit des Leitungsvermögens darauf zurückzuführen sein, dass es bei allen vier Körpern wesentlich derselbe Bestandtheil ist, dessen Fortschiebung mit dem elektrischen Strome den Widerstand bedingt.

Es liegt hier noch eine weitere Vermuthung nahe. Während der Wasserstoff der Säuren so bedeutend rascher wandert als der negative Bestandtheil, so ist es nach Hittorf ganz anders in den Salzen, deren Metalle meistens die kleinere Hälfte des Weges zurücklegen. Man wird hierdurch zu dem Schlusse geführt, dass überhaupt die Bewegung des Wasserstoffes einen geringeren Widerstand findet als diejenige der Metalle, vielleicht wegen seiner geringeren Masse; und hierin könnte der Grund liegen, dass die Säuren im Allgemeinen besser leiten als die Salze. (Für Essigsäure trifft diess freilich nicht zu.)

Es spricht zu Gunsten einer solchen Auffassung noch ein Umstand, welcher sich auf die Lösungen äquivalenter Mengen von den früher untersuchten Chloriden bezieht. Vergleicht man die hierüber gefundenen Zahlen $A\varkappa$ (l. c. S. 236) mit den Überführungszahlen von Hittorf, so entspricht das grössere Leitungsvermögen der grösseren Überführung des Metalles, d. h. nach obiger Auffassung einem besseren elektrolytischen Leitungsvermögen des letzteren Bestandtheils.

V.

Die Minima des Leitungsvermögens der Schwefelsäure und die Essigsäure.

Ich glaube endlich noch einige Bemerkungen anfügen zu dürfen, welche sich mir nach der unerwarteten Auffindung des Minimums im Leitungsvermögen der Schwefelsäure aufdrängten und die eine gewisse Rechtfertigung bereits gefunden haben, weil sie mich das zweite Minimum

der Schwefelsäure und das sehr geringe Leitungsvermögen des Eisessigs zum Voraus vermuthen liessen.

Die Beobachtung hat das erste Minimum der Schwefelsäure für 84,3% H_2SO_4 ergeben. Dieser Punct liegt dem Mischungsverhältniss 84,48%, zu welchem das zweite Hydrat der Schwefelsäure $H_2SO_4 + H_2O$ gehört, so nahe, dass der kleine Unterschied auf einen Beobachtungsfehler zurückgeführt werden kann. Wir sehen also, dass dasjenige Verhältniss von Wasser und Schwefelsäure, in welchem beide eine chemische Verbindung darstellen (wenn dieselbe auch nicht sehr fest sein mag), für das elektrische Leitungsvermögen ungünstig ist.

Ferner hat sich gezeigt, dass das sehr geringe Leitungsvermögen der gesättigten H_2SO_4 verbessert wird sowohl durch Zusatz von Wasser wie von Schwefelsäure-Anhydrit.

Als ein absolut, sowie relativ zu seiner wässrigen Lösung noch weit schlechter leitender Körper hat sich die concentrirte Essigsäure erwiesen.

Weitere Elektrolyte, die man in wässriger Lösung bis zur vollständigen Concentration verfolgt hätte oder unter gewöhnlichen Umständen soweit verfolgen könnte, sind mir nicht bekannt. Aber wir wissen, dass alle Salze und Säuren, die man wenigstens bis zu bedeutender Concentration untersuchen konnte, ein Maximum des Leitungsvermögens für ein bestimmtes Mischungsverhältniss mit Wasser besitzen, von wo ab eine weitere Concentration die Leitung verschlechtert.[6])

Endlich besteht die auffallende Thatsache, dass nicht eine einzige chemisch feste Verbindung vorliegt,

---

[6]) Ausser den schon bekannten Körpern haben Maxima z. B. KHO, NaHO, NH_3, K_2CO_3, $K\bar{A}$, $MgSO_4$.

welche in gewöhnlicher Temperatur für sich ein gut leitender Elektrolyt wäre. Schweflige Säure, Kohlensäure, Schwefelkohlenstoff, Chlorschwefel, Chlorzinn,[7]) mögen als einige Beispiele einfach zusammengesetzter nicht leitender Flüssigkeiten dienen. An Alcohole und Äther, fette und ätherische Öle brauchen wir kaum zu erinnern. Wie schlecht zum Mindesten das reine Wasser leitet, habe ich gezeigt. Der Gang der Curven für wässrige Lösungen der Salz- und Salpetersäure (vgl. die Figur S. 291) scheint durchaus darauf hinzudeuten, dass die Verbindungen HCl und HNO_3 selbst höchstens ein sehr geringes Leitungsvermögen besitzen, ja vielleicht Nichtleiter sind. Den beobachteten Rest des Leitungsvermögens der H_2SO_4 betreffend ist noch zu beachten, dass diese Verbindung schon bei gewöhnlicher Temperatur merklich dissociirt ist, wie Pfaundler gefunden hat.[8]) Das Nämliche gilt ohne Zweifel von den Salzen in der Schmelztemperatur.

Mir scheint, dass die genannte Reihe von Thatsachen eine aufmerksame Beachtung verdient. Man wird durch sie unwillkürlich zu der Meinung gedrängt, dass es vor Allem die Mischung verschiedener Körper sei, welche sie elektrolytisch leitend macht; wenigstens wenn sie einzeln feste chemische Verbindungen darstellen. Das Auftreten der Maxima für ein bestimmtes Mischungsverhältniss, (deren gewöhnliche Erklärung aus der Zähigkeit concentrirter Lösungen für Körper wie Salzsäure, Salpetersäure, Essigsäure, Ammoniak gar nicht in Frage kommen dürfte) würde eine selbstverständliche Folgerung dieser Annahme sein.

---

7) Von $SnCl_4$ habe ich mich überzeugt, dass $k \, . \, 10^8 < 0{,}02$ ist.

8) Pfaundler. Wiener Sitz.-Ber. 1875 Jan. 14.

Mag auch die bisherige Theorie der Elektrolyse mit einer solchen Auffassung des Leitungsvermögens nicht ganz übereinstimmen, mag gegen die letztere selbst noch manches Bedenken bestehen, auf ihre Möglichkeit hinzuweisen erscheint um so mehr angezeigt, als doch auch die gebräuchlichen Anschauungen manchen Einwänden ausgesetzt sind.

Würzburg, October 1875.

Sitzung vom 4. December 1875.

Mathematisch-physikalische Classe.

Herr Baeyer berichtet über die in seinem Laboratorium von Dr. Emil Fischer ausgeführte Untersuchung:

Ueber die Hydrazinverbindungen der Fettreihe.

Die Synthese organischer Verbindungen durch Verkettung von Stickstoffatomen ist im Vergleich zu den zahlreichen Methoden der Kohlenstoffverkettung trotz des hohen Interesses, welches ein Studium in dieser Richtung für die Kenntniss der complicirteren, stickstoffhaltigen Substanzen des Pflanzen- und Thierkörpers bietet, bisher wenig ausgebildet.

Von synthetisch erhaltenen Verbindungen, in welchen mit Sicherheit die Bindung mehrerer Stickstoffatome unter einander constatirt ist, waren bekannt nur die Azo- und Hydrazokörper, die Diazoverbindungen der aromatischen Reihe und die Nitrosoderivate der secundären Amine.

Alle diese Substanzen zeichnen sich entweder durch geringe Reactionsfähigkeit oder durch grosse Unbeständigkeit aus, und nur in einzelnen Fällen gelang es, gerade die Stickstoffgruppe ohne Zerfall des Moleküls in Reaction zu ziehen und weiter zu verändern.

Von besonderem Interesse für die Theorie der Stickstoffverbindungen war desshalb die Kenntniss der den organischen Aminen entsprechenden Basen, welche zwei Stickstoffatome untereinander verbunden enthalten und als Derivate der noch unbekannten Verbindung NH_2-NH_2 betrachtet werden können.

Durch Reduction der Diazokörper ist es mir nun vor einiger Zeit gelungen, zunächst in der aromatischen Reihe zu dieser Klasse von Basen zu gelangen, deren Repräsentant, die aus Diazobenzol erhaltene und als „Phenylhydrazin" [1]) bezeichnete Verbindung die Formel $C_6H_5-NH-NH_2$ hat.

Das Studium dieser Basen, deren Beständigkeit und Reactionsfähigkeit theilweise überraschend ist, führte zu Versuchen, die analogen Verbindungen der Fettreihe, deren Existenzfähigkeit kaum zu bezweifeln war, zu gewinnen.

Die in der aromatischen Gruppe zum Ziel führende Methode blieb hier allerdings ausgeschlossen, da die Diazoverbindungen der Fettreihe entweder überhaupt nicht existiren oder doch wenigstens ihrer Unbeständigkeit halber bisher nicht erhalten werden konnten; dagegen war die Möglichkeit vorhanden, von den oben erwähnten Nitrosoabkömmlingen der Amine durch geeignete Reduction zu den zweifach substituirten Hydrazinen zu gelangen.

Bekannt von diesen Nitrosoverbindungen sind in der Fettgruppe das Nitrosobiaethylin [2]), die Nitrosodiglycolamidsäure [3]) und das Nitrosopiperidin [4]); in der aromatischen

1) Berichte d. deutschen chem. Gesell. in Berlin VIII 589. 100.
2) Geuther u. Kreutzhage, Liebigs Annalen 128. 151.
3) W. Heintz, ibid. 133. 300.
4) Th. Werthheim, ibid. 127. 75.

Reihe wurden analoge Körper beim Dibenzylamin [5]), Aethylanilin [6]) und Diphenylamin [7]) erhalten.

Reductionsversuche liegen nur bei den vier letztgenannten vor, durch welche nach den übereinstimmenden Angaben der Autoren in allen Fällen unter Eliminirung der NO-Gruppe die Rückbildung der secundären Aminbase constatirt wurde. Von der Ansicht ausgehend, durch Aenderung der Bedingungen, namentlich durch Anwendung neuer Reductionsmittel, die Sprengung der Stickstoffkette verhindern und den angedeuteten Verlauf der Reaction herbeiführen zu können, habe ich obige Versuche zunächst bei den Nitrosoderivaten des Dimethylamins und Diaethylamins wieder aufgenommen und bin dabei zu dem Resultate gelangt, dass im Gegensatz zu den früheren Angaben hier die beabsichtigte Reduction in der That theilweise wenigstens unter allen Umständen gelingt und zur Bildung einer Hydrazinverbindung führt.

In grösserem Massstabe wurde die Operation zunächst mit dem leichter zugänglichen Dimethylamin ausgeführt; die Darstellung der Nitrosoverbindung bietet bei einer kleinen Modification der von Geuther und Kreutzhage für das Diaethylamin angegebenen Methode keine Schwierigkeiten. Reines, nach Baeyer aus Nitrosodimethylanilin dargestelltes, salzsaures Dimethylamin wurde mit überschüssigem salpetrigsaurem Kali in sehr concentrirter, schwach angesäuerter, wässriger Lösung gelinde erwärmt; bei 60—70^0 tritt die Reaction ein und wird bei dieser Temperatur ohne Gasentwicklung zu Ende geführt; die Hauptmenge der gebildeten Nitrosoverbindung sammelt sich als gelbes Oel auf der wässrigen Schicht und kann abgehoben werden; den in Lösung befindlichen Rest gewinnt man durch Destillation

5) W. Rhode, Liebigs Annalen. 151. 366.
6) P. Griess, Berichte d. deutschen chem. Gesell. in Berlin VII. 218.
7) Witt, ibid. VIII. 855.

mit Wasserdämpfen und Abscheiden des Oeles aus dem Destillat durch Zusatz von festem, salpetrigsaurem Kali. Zur Darstellung der Hydrazinverbindung ist diese Isolirung unnöthig. Durch Trocknen mit Chlorcalcium und Rectification erhält man das Nitrosodimethylamin $(CH_3)_2$ N—NO als schwach gelb gefärbtes Oel von eigenthümlich stechendem Geruch. Die weitere Angabe der Eigenschaften muss einer späteren, ausführlichen Mittheilung vorbehalten werden.

Die Reduction der Verbindung zur Hydrazinbase gelingt bei Anwendung verschiedener reducirender Agentien, am leichtesten und vollständigsten durch Essigsäure und Zinkstaub in wässriger Lösung unter gelindem Erwärmen am Rückflusskühler, bis der intensive Geruch des Nitrosokörpers verschwunden ist.

Eine Probe der abfiltrirten und mit Kali versetzten Flüssigkeit reducirte beim Erwärmen Fehling'sche Lösung in bedeutender Menge, wodurch das Vorhandensein der gesuchten Hydrazinverbindung angezeigt war; zur Isolirung derselben wurde die alkalische Lösung destillirt und die übergehenden Dämpfe in verdünnter Salzsäure aufgefangen. Die ersten Fractionen enthielten geringe Mengen Ammoniak und Dimethylamin; die späteren waren frei davon; beim Verdampfen der sauren Lösung blieb ein Salz als schwach gelb gefärbter Syrup zurück, das nach mehrmaligem Abdampfen mit Alkohol in der Kälte zu einer langfaserigen Krystallmasse vom eigenthümlichen Geruch und Form des Acetamids erstarrte.

Zur Analyse war dasselbe wegen seiner Leichtlöslichkeit und geringem Krystallisationsvermögen ebenso wenig geeignet, wie die durch ähnliche Eigenschaften ausgezeichneten, meisten übrigen Salze der Base. Die Formel der letzteren konnte jedoch durch Analyse des ziemlich beständigen Platindoppelsalzes festgestellt werden; von constanter Zusammensetzung erhält man dieses nur durch Fällen der mit über-

schüssigen $PtCl_4$ versetzten, wässerigen Lösung des Hydrochlorats mit Alkohol als hellgelben, krystallinischen Niederschlag.

Die Analyse der im vacuum getrockneten Substanz ergab die der Formel $[(CH_3)_2-N-NH_2 \cdot HCl]_2 + PtCl_4$ entsprechenden Werthe.

	Gefunden:	Berechnet:
Pt	36,83	37,09
N	10,71	10,52
C	10,27	9,01
H	3,17	3,38
Cl	40,4	40,00

Die Kohlenstoffbestimmung fiel ungenau aus, wahrscheinlich in Folge des hohen Chlorgehalts und der raschen Zersetzung der Substanz bei der Verbrennung; eine 2. Analyse konnte aus Mangel an Material noch nicht ausgeführt werden.

Das Platindoppelsalz ist durch sein Verhalten in alkalischer Lösung, wo in der Wärme unter Gasentwicklung Reduction des $PtCl_4$ eintritt, noch als Hydrazinverbindung characterisirt; in Wasser ist es leicht löslich, wenig in Alkohol, unlöslich in Aether; beim Erwärmen schmilzt es schon unter 100° unter theilweiser Zersetzung zu einer röthlichen Masse.

Ueber die Constitution der freien Base, welche nach Bildungsweise und Analyse als Dimethylhydrazin bezeichnet werden muss, kann kein Zweifel herrschen. Ihre Bildung aus dem Nitrosodimethylamin erfolgt nach dem Schema:

$$\begin{matrix} CH_3 - \\ CH_3 - \end{matrix} N-NO + 2\,H_2 = \begin{matrix} CH_3 - \\ CH_3 - \end{matrix} N-NH_2 + H_2O.$$

Physikalische Eigenschaften und chemisches Verhalten, soweit dasselbe bis jetzt constatirt werden konnte, sprechen für diese Anschauung; die freie Base bildet ein leicht flüchtiges Liquidum von intensiv ammoniakalischem Geruch,

leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether; das Hydrochlorat ist unzersetzt flüchtig; gegen Fehling'sche Lösung zeigt sie die characteristische Reaction der aromatischen Hydrazine und unterscheidet sich von diesen hauptsächlich nur durch grössere Beständigkeit gegen Alkalien und oxidirende Agentien. In der Aethylreihe wurden dieselben Erscheinungen beobachtet; Reduction der Nitrosoverbindung, Isolirung des gebildeteten Diaethylhydrazins durch Destillation mit Wasserdämpfen, und Zersetzung des salzsauren Salzes durch festes Aetzkali gelingt leicht; die Base bildet eine farblose Flüssigkeit von ähnlichen Eigenschaften und Reactionen, wie die Methylverbindung. In der aromatischen Reihe scheint diese Reduction der NO- zur NH_2-gruppe weniger glatt zu verlaufen; nach vorläufigen Versuchen beim Nitrosoaethylanilin wenigstens erhält man durch die verschiedensten Reductionsmittel, durch Zinn und Salzsäure, Zinkstaub und Essigsäure in alkoholischer Lösung, Eisessig und Magnesium etc. immer nur eine Base, welche gegen alkalische Kupferlösung indifferent ist und den äussern Eigenschaften nach regenerirtes Aethylanilin zu sein scheint; es würde damit die bezügliche Angabe von Griess bestätigt werden; zur definitiven Entscheidung dieser Frage ist jedoch eine weitere Untersuchung des Productes nothwendig und bereits in Angriff genommen, zumal die aus Phenylhydrazin durch Einwirkung von Jodaethyl entstehenden, höher aethylirten Verbindungen ebenfalls nicht mehr reducirend auf Fehling'sche Lösung wirken und von den Aethylanilinen schwer zu unterscheiden sind.

Durch obige Synthese der fetten Hydrazine, welche im Allgemeinen den Character einer einfachen und glatten Reaction trägt, ist einerseits der Nachweis geliefert, dass die an Stickstoff gelagerte NO-Gruppe derselben Reduction, wie die an Kohlenstoff gebundene, fähig ist, womit ein bisher als typisch aufgestellter Unterschied beider Körperklassen

wegfällt; andererseits ist dadurch die Aussicht eröffnet, durch fortgesetzte Einführung von Alkoholradicalen in die Hydrazinbasen, Behandeln der entstehenden Imide mit salpetriger Säure, weitere Reduction u. s. f. den Aufbau längerer Stickstoffketten zu erreichen.

Von besonderem Interesse endlich sind diese Reactionen, worauf ich hier noch kurz hindeuten möchte, für das Studium und Verständniss derjenigen chemischen Vorgänge, welche im pflanzlichen Organismus den Aufbau der complicirtesten Stickstoffverbindungen aus den einfachen in Atmosphäre und Bodenflüssigkeit gebotenen Stoffen zur Folge haben.

Die wichtige Rolle, welche die salpetrige Säure bei diesen Processen spielt, ist nach zahlreichen Beobachtungen der Physiologen unzweifelhaft geworden. Das Vorhandensein freier secundärer Amine ist nicht allein für manche Pflanzen und Pflanzentheile direct nachgewiesen, es lässt auch das Auftreten dieser Basen bei der Zersetzung vieler stickstoffhaltigen Producte des Thier- und Pflanzenkörpers durch Fäulniss, trockne Destillation u. s. w. darauf schliessen, dass sie einen wesentlich integrirenden Theil derselben bilden. Das Zusammentreffen dieser Amine mit salpetriger Säure gibt Gelegenheit zur Bildung von Nitrosoverbindungen, die ihrerseits unter Bedingungen, welche von den im Organismus gegebenen nicht so sehr verschieden sind, zu stickstoffreicheren Basen führen; die grosse Reactionsfähigkeit der letzteren, die zahlreichen Umwandlungen, welche sie, soweit ihre Kenntniss bis jetzt reicht, unter dem Einfluss der verschiedensten Agentien erleiden, würde sie endlich besonders geeignet machen, im Organismus die Uebergangsstufe zu höheren Stickstoffverbindungen zu bilden.

So wenig auch diese Anschauung bei der lückenhaften Kenntniss dieses Theiles der Pflanzenphysiologie durch experimentelle Anhaltspunkte gestützt ist, so wird derselben doch einstweilen eine gewisse Berechtigung nicht abgesprochen werden können.

Herr C. W. Gümbel hält einen Vortrag:

„Ueber die Beschaffenheit des Steinmeteoriten vom Fall am 12. Februar 1875 in der Grafschaft Jowa N.-A."

Am 12. Februar dieses Jahres ereignete sich in der Grafschaft Jowa in Nordamerika nach den Angaben von J. Lawr. Smith[1]) Abends um 10½ Uhr bei leicht bewölktem Himmel unter starkem Knall[2]) der Fall eines weithin sichtbaren Meteors, welcher eine grosse Anzahl von Steine lieferte. Smith berichtet, dass bis dahin ungefähr 150 Kilogramm Steine gesammelt wurden, von denen 25 Kilogramm Prof. Hinrichs zukamen. Seiner Güte verdankt die Akademie ein ungefähr 1500 Gramm schweres prächtiges Stück, welches die Veranlassung zu der nachfolgenden näheren Beschreibung der Beschaffenheit dieses höchst merkwürdigen Meteorsteins gab.

Der Meteorit von Jowa gehört zu der Klasse jener am häufigsten vorkommenden Steine, welche man als Chondrite zu bezeichnen pflegt, oder nach Daubrée in die Abtheilung der Sporadosiderite und in die Gruppe der Oligosiderite, einreiht wie bereits Prof. Hinrichs[3]) in dem Begleitbriefe

1) Comptes rendus d. seance de l'Academie d. sc. à Paris. T. LXXX. Nr. 23. 1875. p. 1451.

2) The Americ. Journ. ob. sc. a arts. f. Dana a. Silliman. Mai 1875. Vol. IX. Nr. 53. p. 407.

3) Comptes rendus d. s. de l'Acad. d. sc. 1875. p. 1175.

zu einem der Pariser Akademie überschickten Stück dieses Meteorsteins ganz richtig bemerkt hatte und Daubrée selbst bestätigte.

Der ziemlich scharfkantige, spitzwinkelige, unregelmässig tetraëderische Stein ist mit einer schwarzen Schmelzrinde rings bedeckt, und im Innern licht graulich weiss, mit zahlreichen kleinen schwarzen Knöllchen und Körnchen von Meteor- und Schwefeleisen, und zerstreut vorkommenden kleinen Rostflecken versehen. Der Stein ist ziemlich hart und lässt sich nicht mit der Hand zerreiben. Er gleicht dem allgemeinen Character nach sehr dem Steinmeteoriten von Pultusk, indem er wie dieser, abgesehen von Meteor- und Schwefeleisen, aus einer weisslichen und gelblichen Hauptmasse besteht, in welcher einzelne glasglänzende Olivinkörnchen und theils dunklere, theils hellere, zuweilen opake Kügelchen (Sphaerochondren) sich abheben. Daubrée[4]) vergleicht ihn mit den Steinmeteoriten von Vouillé (13. Mai 1831) und von Aumale in Algier (25. August 1865). Es wird durch diesen Fall die bereits über alle andern Arten von Meteorsteinen weit überwiegende Zahl der Chondrite wiederum um eine vergrössert und der Eindruck des einheitlichen Ursprungs aller dieser Fragmente von einem einst zusammengehörigen Ganzen, den auch neulich Meunier[5]) so stark betont, wesentlich verstärkt.

Die äussere, ziemlich scharfkantige und eckige Form der Steine dieses Falls, welche durch die dünne, oberflächliche Schmelzrinde nur wenig verwischt wird, deutet unzweifelhaft auf Bruchstücke einer zersplitterten grösseren Steinmasse hin, welche durch Zertrümmerung einer bereits

---

4) Comptes rendus d. s. de l'Acad. d. sc. 1875. 1175.

5) Cours de géologie comparée. Vergleiche auch: Tschermak, Bildung der Meteoriten, Sitz. d. Ac. d. Wiss. in Wien. Bd. LXXI, 2. Abth. 1875.

vollständig fertigen festen Substanz entstanden sind. Dass diese Zerstückelung z. Th. während des Falls durch die Atmosphäre der Erde erfolgte, wird durch die Beobachtung Smith's[6]) angedeutet, welcher angiebt, dass mehrere der gefallenen Steine wie frisch gebrochen aussahen und dass sich auf diesen Bruchflächen eine erst beginnende Schmelzung zeigt. Im Uebrigen aber bemerkt man keine Abrundung, keine fladenförmige Ausbreitung oder strickartig gewundene, streifige Ausbildung, wie sie ein weicher, formbarer Körper bei einer Bewegung auf kosmischen Bahnen erhalten, oder aber bei vulkanenartigen Eruptionen im Fluge annehmen müsste, ähnlich den Rapilli und vulkanischen Bomben. Auch weist die innere trümmerigkörnige Beschaffenheit ohne Spur von glas- oder lavaartigen Theilchen, welche mit einer feuerflüssigen Schmelzung der Masse direct nicht in Uebereinstimmung gebracht werden kann, jeden Gedanken an ein Eruptionsprodukt im Styl unserer Vulkane entschieden zurück. Aeussere Form und innere Beschaffenheit dieser Art Meteorite sprechen demnach von petrographischem Standpunkte nicht zu Gunsten der Annahme, dass diese Meteorsteine als Erzeugnisse von gewaltigen vulkanenartigen Eruptionen etwa vom Monde ausgeworfen seien. Ebenso unwahrscheinlich ist ihre Abstammung aus dem Schwarme der Sternschnuppen schon desshalb, weil die Zeit der Meteoritenfälle, so weit die Beobachtungen reichen, nicht mit der Zeit zusammentrift, in welche das Maximum des Erscheinens der Sternschnuppen fällt. Auch wäre bei dieser Annahme die so auffallende Gleichartigkeit in der Zusammensetzung der Steinmeteoriten kaum zu erklären. Es gewinnt daher die Ansicht sehr an Wahrscheinlichkeit, dass wir es mit Bruchstücken von Himmelskörpern zu thun haben, welche durch eine Zertrümmerung, sei es in Folge von Zusammenstoss oder durch

6) A. a. O. p. 1453.

eine Art Zerstäubung aus inneren Ursachen entstanden sind, wobei die Schleuderkraft das Uebergewicht über die ursprüngliche Attraktionskraft erlangte und die Trümmer in die Anziehungsnähe der Erde gelangt, auf diese fallen mussten. Ob sie Theile eines Asteroidenkörpers, oder, wie Meunier will, eines zweiten Erdtrabanten sind, bleibt astronomischen Erörterungen, die hier ferne liegen, zu entscheiden vorbehalten.

Rinde.

Der vorliegende Steinmeteorit von Jowa ist äusserlich, abgesehen von einer kleinen künstlichen Bruchstelle, allseitig mit einer schwarzen, mattschimmernden, schwachrunzeligen Rinde von durchschnittlich 0,05 m Dicke überzogen. Dieser glasartige Ueberzug ist einfach rissig, zerklüftet und lässt sich ziemlich leicht von der Hauptmasse ablösen, wobei jedoch Theile des letzteren daran haften bleiben. Im Innern des Steines bemerkt man an dem vorliegenden Stein keine der Rinde ähnliche Adern oder glatte Flächen, welche z. B. die Steine von Pultusk so häufig durchziehen.

Diese Rinde besteht nach näherer Untersuchung aus einer schwer durchsichtigen, glasartigen Masse, welche das Licht einfach bricht und stellenweise zahlreiche Bläschen und Poren umschliesst, doch nicht in so ausgezeichneter Weise, wie ich diess an der Rindensubstanz des Steins von Pultusk beobachtet habe. Die Rinde ist über die Oberfläche des Steins nicht ganz in gleicher Weise ausgebreitet; an einzelnen Stellen erkennt man die bei gelindem Reiben mit metallischem Glanz hervortretenden Meteoreisentheilchen, an andern ist sie äusserst dünn und etwas heller gefärbt, oder aber auch dicker und zugleich meist auch stärker glänzend. Wie Dünnschliffe zeigen, entsprechen die dünn-

rindigen Stellen dem Hineinragen von Olivinkörnchen in die Rindenregion, während da, wo Schwefeleisen hier vorkommt, eine dickere Schmelzrinde entstanden ist.

Es ist wegen der Tiefe der Färbung sehr schwierig, die Rinde in Dünnschliffen durchsichtig zu erhalten. Leichter gelingt diess durch Zerdrücken kleiner Splitterchen zwischen zwei Glasblättchen. Sie zeigt alsdann eine tief bouteillengrüne bis braunrothe Farbe und verhält sich im polarisirten Lichte wie eine amorphe Glasmasse. Diese Beschaffenheit bestätigt die Annahme, dass die Rinde durch eine oberflächliche Schmelzung beim Fliegen durch die Atmosphäre der Erde gebildet worden sei, also eine ächte Schmelzrinde darstellt. Zum Vergleiche wurden kleine Splitterchen aus dem Innern des Steins v. d. L. geschmolzen, was nur in ganz dünnen Stückchen an den feinen Spitzen gelingt. Die geschmolzene Masse zeigt ganz die Beschaffenheit der Schmelzrinde, dieselbe Farbe und dieselben Bläschen. Eigenthümlich verhält sich der Stein, wenn man ihn, ohne zu schmelzen, längere Zeit einer starken Rothgluth aussetzt. Er nimmt dabei eine dunkle, braunschwarze Farbe an und zeigt beim Durchschlagen einzelne Flecken, die wie geschmolzen aussehen. Es sind diess die Ränder um die Schwefelkiesputzen, welche in der That eine Schmelzung erlitten haben. Verfertigt man von solchen geglühten Stückchen Dünnschliffe, so sieht man in denselben, dass die grössere Masse, woraus der Stein besteht, durch das Glühen eine tiefbraune Farbe angenommen hat, welche, wie ich früher [7]) schon hervorgehoben habe, ein sehr gutes Kennzeichen für die Olivinbeimengung abgiebt. Die schwarzen Ränder um die Schwefelkiestheilchen sind fast undurchsichtig, tiefbraungefärbt und brechen das Licht gleichfalls einfach, genau wie die Schmelzrinde. Diese dunkle Farbe, welche der Stein

7) Die paläol. Eruptivgesteine des Fichtelgebirgs 1874. S. 39.

beim Erhitzen annimmt, die sich aber am natürlichen Stein selbst dicht unter der Schmelzrinde nicht vorfindet, beweist, dass die Schmelzhitze ihre Wirkung auf eine ausserordentlich dünne Lage der Oberfläche beschränkte, ohne tiefere Theile des Gesteins in höhere Hitzgrade zu versetzen. Dieser Erscheinung gegenüber ist die Durchaderung mancher Meteorsteine anderer Fundstellen von ganz dünnen schwarzen Streifchen höchst bemerkenswerth. Bei dem Stein von Pultusk, von dem mir Material zur Verfügung stand, fand ich, dass diese Aederchen gleichfalls aus amorpher Glassubstanz bestehen. Aehnlich scheinen sich auch die schwarzen, fast undurchsichtigen Flecke zu verhalten, welche in manchen Meteorsteinen durch die ganze Masse zerstreut vorkommen und wahrscheinlich die Ränder um leichteren Schmelzfluss erzeugende Einmengungen z. B. Schwefelkies darstellen.

Ich glaube jedoch nicht, dass die oben erwähnten feinen Aederchen eine geschmolzene Masse ist, die von der Rinde aus ins Innere des Gesteins eingedrungen ist, sondern dass an solchen Stellen der Stein zersprungen oder rissig war, und dass sich auf diesen der Atmosphäre zugänglichen Rissen derselbe Schmelzprocess durch Reibung vollzog, wie auf der Oberfläche selbst.

Gesteinsmasse.

Die ziemlich harte, zwischen den Fingern nicht zerreibliche Hauptmasse des Steins besteht aus einer Zusammenhäufung von Trümmertheilchen, die ohne jede Zwischensubstanz aneinander agglutinirt sind, da sich weder ein glasartiges, noch überhaupt ein ausgesprochenes Bindemittel zwischen den einzelnen Körnchen beobachten lässt. In grösster Anzahl finden sich in der Hauptmasse kleine Splitterchen von Mineralien mit völlig unregelmässigen Umrissen, wie sie durch Zertrümmerung von Krystallen oder krystallinischen

Massen entstehen. Nur höchst selten sieht man — im Dünnschliffe — solche Stückchen, welche von regelmässigen geraden Linien begrenzt, als Kryställchen oder regelmässige Spaltungskörperchen gelten können (*k* der lithogr. Tafel). Dazu gesellen sich unregelmässige eckige Körnchen, die an ihrem Glasglanz und an ihrer Farbe ziemlich sicher als Olivin zu bestimmen sind (*o*), weissliche Putzen einer opaken Substanz, kleine Körnchen von bleigrauem metallglänzendem Meteoreisen (*f*), tombackgelbe vielfach durchbrochene Häufchen von Schwefeleisen (*s*), deren feine Körnchen selten geschlossene Massen ausmachen und endlich jene kleinen abgerundeten bald dunkel-, bald hellfarbigen Kügelchen (Sphärochondren *c*), welche dem Stein den Charakter der Chondrite Rose's aufdrücken. Zerstreut oder zu kleinen Gruppen vereinigt stellen sich weiter noch äusserst feine schwarze, nicht metallischglänzende Staubtheilchen (*ch*) ein, die entweder Chromeisen oder einer kohligen Substanz angehören, da sie jeder Einwirkung von Säuren Widerstand leisten.

Das Bild auf der beigegebenen lithographirten Tafel zeigt die Art der Vertheilung dieser Gemengtheile in einem Dünnschliffe in 25maliger Vergrösserung.

Erklärung der Randbezeichnungen der Lithographie

o Olivin,
a Augitische Theile,
f Meteoreisen,
s Schwefeleisen,
ch Chromeisen,
k Theile mit krystallartigem Umrisse,
io Olivinkörnchen im Meteoreisen,
g röthliche granatähnliche Einschlüsse,
c Sphärochondren und zwar:
    cc mit concentrischer Structur,

sc mit fasriger Structur,
fc mit strahliger „
kc mit körniger „
oc aus Olivin bestehend,
dc opake feinkörnige Kügelchen.

Eine der merkwürdigsten Erscheinungen bei fast sämmtlichen Gemengtheilen, die metallischen abgerechnet, zeigt sich darin, dass die einzelnen Stückchen von einer erstaunlichen Menge feiner und feinster Risse durchzogen sind. Bei manchen Gemengtheilen zeigt sich in der Richtung dieser endlosen Zerklüftung eine gewisse Regelmässigkeit durch einen parallelen Verlauf der Risse, welche vermuthlich im Zusammenhang mit der Spaltungsrichtung der betreffenden Mineralien steht. Aber gleichzeitig treten neben diesen mehr regelmässig verlaufenden andere Risse hervor, die jene rechtwinklig oder schief durchkreuzen und ein wahres Netzwerk von Rissen erzeugen, so dass selbst sonst helle Mineraltheilchen dadurch getrübt erscheinen. Sie müssen als ein Zeichen erlittener Zertrümmerung durch Stoss, Druck oder raschen Temperaturwechsel angesehen werden.

Durch diese rissige Beschaffenheit der meisten Gemengtheile wird die weitere innere Natur vielfach verdeckt, so dass man nur selten in einzelnen grösseren Theilchen die, wie es scheint, häufig vorkommenden Bläschen — aber so weit meine Beobachtuugen reichen — ohne Flüssigkeitseinschlüsse, erkennen kann. Auch äusserst feine, staubartige Einmengungen zeigen sich häufig in den sonst hellen Mineraltheilchen, obwohl eigentliche Mikrolithe zu fehlen scheinen.

Was die mineralogische Natur der einzelnen Gemengtheile anbelangt, so dürfte eine grosse Anzahl derselben nicht einfachen Mineralien angehören, sondern Gesteinssplitter, die aus mehreren Mineralien zusammengesetzt sind,

oder eine mehr oder weniger regelmässige Verwachsung verschiedener Mineralien darstellen.

Olivin nimmt unter den einfachen Mineraltheilchen zweifelsohne die erste Stelle ein. Nicht blos das äussere Ansehen, die Farbe, der eigenthümliche Glanz weisen viele der grösseren Körnchen und Krystallsplitterchen dem Olivin zu, sondern diese Bestimmung findet ihre Bestätigung auch in der Zersetzbarkeit dieser Theilchen durch Salzsäure, in dem Braunwerden beim Glühen, und in dem bunten Farbenspiel bei Anwendung des polarisirten Lichtes in Dünnschliffen. Die meisten feinkörnig zerklüfteten Theile in der Abbildung gehören dem Olivin (*o*) an, ebenso viele der krystallartig regelmässig umgrenzten Stückchen und selbst von den kugeligen Ausscheidungen wurden mehrere sicher als Olivin erkannt. Aber auch in der staubartig feinen Zwischenmasse, welche die einzelnen grösseren Fragmente zu verbinden scheint, machen sich Olivintheilchen bemerkbar, wie das Braunwerden derselben beim Glühen erkennen lässt. Am eigenthümlichsten ist die Olivinsubstanz in manchen felderartig gestreiften Kügelchen (*sc* der Abbildung) mit einer weissen, federartig streifigen Substanz, wie solche für sich in den strahlig fasrigen Kügelchen vorkommt, in lamellarer Verwachsung nach Art des Schriftgranits verbunden. Die schmalen, abgesetzt verlaufenden Olivinlamellchen treten sehr deutlich nach dem Glühen durch ihre dunkelbraune Färbung hervor. Dass sie einer Olivinsubstanz angehören, ergiebt sich bei Behandeln mit Salzsäure, wobei sie zersetzt werden, während die meisten Zwischenlamellen unverändert stehen bleiben.

Feldspathige Bestandtheile vermochte ich mit Sicherheit nicht nachzuweisen, obwohl einzelne wasserhelle Nädelchen i. p. L. die eigenthümlichen fahlgelben und blauen Farben zeigen, wie solche für den Feldspath so charakteristisch sind und wie ich sie mit aller Bestimmtheit in

grosser Menge in dem Meteorstein von l'Aigle (Fall am 26. April 1803) beobachtete, der zahlreiche, von Feldspathnädelchen vollgespickte Gesteinstrümmer enthält. Auch die chemische Analyse bestätigt, dass jedenfalls feldspathige Theile nur in höchst untergeordneter Weise an der Zusammensetzung betheiligt sind.

Behandelt man mässig feines Pulver längere Zeit mit Salzsäure in der Wärme, so zersetzt sich ein grosser Theil der Gesteinsmasse — der Olivinantheil — unter Abscheidung schleimiger Kieselsäure ohne eigentliche Gallerte zu bilden. In dem durch Kochen mit Alkalien von Kieselsäure befreiten Rückstande erkennt man nun sehr zahlreiche, oft wasserhelle, parallelstreifige Theilchen, neben trüben pulvrigkörnigen Resten, die meistentheils von zertrümmerten Kügelchen herrühren. Auch die feinen, schwarzen Körnchen, welche hie und da gruppenweise vorkommen, sind ungelöst geblieben, während neben Olivin das Meteor- und Schwefeleisen in Lösung übergegangen sind. Die mehr oder weniger wasserhellen Stückchen, die ungelöst geblieben sind, erweisen sich als doppeltbrechend und zeigen die schönsten Aggregatfarben i. p. L. Behandelt man diesen Rest noch weiter mit Flusssäure, so zersetzt er sich vollständig bis auf die feinen schwarzen Körnchen, welche Chromeisen oder einer kohligen Substanz angehören. Da beim Aufschluss der Gesteinsmasse mittelst Baryterdehydrat sich ein Gehalt an Chrom ergiebt, so ist es höchst wahrscheinlich, dass die schwarzen Körnchen Chromeisen sind. Ich beobachtete zwar mehrfach beim Glühen des Gesteinpulvers ein sporadisches Verglimmen wie von kohligen Theilchen, ich konnte mich jedoch nicht bestimmt überzeigen, ob diess nicht von Staubtheilchen herrührt, die dem Stein nicht ursprünglich angehören, sondern nur mechanisch anhaften.

Aendert man den Versuch in der Weise ab, dass man ein nicht zu dünngeschliffenes, jedoch gut durchsichtiges

Blättchen des Gesteins erst in Salzsäure kocht, so behält dasselbe noch seinen Zusammenhalt. Auf eine Glasplatte aufgenommen und nun mit kaustischer Kalilauge sorgfältig behandelt, um die freigewordene Kieselsäure zu beseitigen, stellt dasselbe ein löcheriges Präparat dar, aus dem der Olivin, Meteoreisen und Schwefeleisen verschwunden sind, während das weisse Mineral und die meisten Kügelchen unverändert sich erhalten haben. Versucht man das auf diese Weise erhaltene Präparat mittelst Canadabalsam unter einem Deckgläschen zu conserviren, so zertheilt sich bei dem geringen Druck, den das Auflegen des Deckgläschens verursacht, die Masse in einzelne Häufchen des weissen Minerals, in einzelne Flocken und in die runden Kügelchen, welche oft ganz frei hervortreten und eine unebene rauhe Oberfläche erkennen lassen. Ausserdem machen sich äusserst spärlich kleine, lichtgranatrothe, ziemlich regelmässig 5—6 seitige Körperchen bemerkbar, die ich auch im Dünnschliffe (*g*) beobachtete. Sie erinnern an Granaten, erweisen sich aber als doppelt brechend. Die Farbe lässt auch an Noseau denken. Doch stimmt auch damit die optische Eigenschaft derselben nicht.

Ueber die Natur der in Salzsäure unzersetzten, hellen Mineraltheilchen, die wahrscheinlich der Gruppe des Augits angehören, vermag nur die chemische Analyse Aufschluss zu geben. Aber auch hierbei stellt sich eine gewisse Unsicherheit wegen der Anwesenheit der zahlreichen, gleichfalls in Salzsäure unzersetzten Kügelchen (abgesehen von den Olivinkörnchen) ein, die weder mit dem hellen Mineral identisch zusammengesetzt sind, noch überhaupt einem einfachen Mineral entsprechen. Manche dieser Kügelchen nähern sich in ihrem physikalischen Verhalten dem weissen Mineral, zeigen aber doch eine eigenthümliche Art der Zerklüftung. Andere bestehen deutlich aus Lamellen verschiedener verwachsener Mineralien und noch andere sind

wenig durchsichtig weiss, pulvrig körnig und zeigen häufig eine concentrische Structur mit dunkleren und helleren Zonen, oft auch mit einer rindenartigen dunklen Umhüllung oder einem theils dunklen, theils hellen Centrum. Schwarze staubartige Körnchen, die in denselben vorkommen, sind meist gleichfalls concentrisch oder radical geordnet. Doch sind diese Kügelchen nicht amorph, da der Lichtschimmer in p. L. deutlich gefärbt erscheint. Ihnen schliesst sich endlich die merkwürdigste Art dieser Kügelchen an, welche äusserst fein radialgestreift und feingekörnelt, schwach durchscheinend, weisslich gefärbt erscheinen. Die strahligen Streifchen sind excentrisch und stehen in keinen Zusammenhang mit der äusseren Form der Kügelchen. Oft treten in einem Kügelchen mehrere Systeme von Streifchen felderweise neben einander auf. Im p. L. erscheinen trotz der geringen Durchsichtigkeit deutlich büschelförmige Farben, welche entfernt an die bekannte Erscheinung bei vielen Variolithknöllchen erinnert, ohne ihr jedoch ganz gleich zu kommen. Von der lamellaren Verwachsung olivinartiger Streifchen mit einer ähnlich fasrigen weissen Substanz ist schon früher berichtet worden.

Was nun die Entstehung dieser merkwürdigsten unter den Gemengtheilen der Meteorsteine anbelangt, so nimmt Daubrée[8]) an, dass sie durch ein Festwerden während eines wirbelnden Flugs durch Gase sich gebildet hätten, während Tschermak[9]) sich für eine Entstehung in Folge einer Abrollung bereits fester Trümmer durch eine anhaltende Bewegung, wie sie durch vulkanische Explosion erzeugt wird, unter Hinweis auf ähnliche runde Kügelchen im trachytischen Tuff von Gleichenberg etc. ausspricht.

---

8) Journ. d. savants. 1870. p. 38.

9) Sitz. d. k. Ac. d Wiss. Wien. Bd. LXXI. 2. Abth. 1875. Aprilheft S. 9 u. 10.

Durch die letztere Annahme erklärt sich die bei vielen Kügelchen wahrgenommene Eigenthümlichkeit, dass ihre innere Fasenstruktur ohne alle Beziehung steht mit der äusseren Kugelform. Selbst bei den Kügelchen mit deutlich concentrischer Struktur dürfte an dieser Art der Entstehung festzuhalten sein, wenn man annimmt, dass, wie sehr wahrscheinlich ist, die concentrischen Streifchen und schaligen Absonderungen nur als sekundäre Erscheinungen, als Folgen mechanischer und chemischer Veränderungen, welche das abgerundete Korn erst nach der Abrollung erlitten habe, aufzufassen sind.

Einen wesentlichen Antheil an der Zusammensetzung des Steins von Jowa nimmt das Schwefeleisen. Es erscheint auf kleine, unregelmässig umgrenzte Flecke vertheilt zwischen die übrigen Gemengtheile gleichsam eingezwängt. Bei dem Behandeln des Gesteinspulvers mit Salzsäure entwickelt sich Schwefelwasserstoff, ohne dass sich Schwefel ausscheidet. Es dürfte daher dieses Schwefeleisen als Troïlit zu bezeichnen sein. Noch häufiger erscheinen die aus Meteoreisen bestehenden Körnchen der Gesteinsmasse in meist zackigen, winkelig gebogenen, oft in feine Spitzen auslaufenden Klümpchen beigemengt, welche so innig an die nicht metallischen Theile sich anschmiegen, als ob das Eisen erst zuletzt etwa durch Reduction an der Stelle ausgeschieden worden wäre, wo es sich vorfindet. Dieses Meteoreisen ist nickel- und etwas phosphorhaltig, sehr dehnbar, indem es sich mit dem Hammer leicht in dünne Blättchen ausschlagen lässt und activ, wie sich zeigt, wenn man ein geschliffenes Stückchen in Kupfervitriol taucht, wobei die Eisenfläche sich rasch mit einem Kupferniederschlag bedeckt. Ob durch Anätzen die Widmanstätten'schen Linien zum Vorschein kommen, konnte ich bei der Kleinheit der Eisenkörnchen nicht deutlich erkennen. Doch zeigten sich hellere und dunklere Flecke.

Dass das Gestein Wasser enthält, bedarf nicht erst eines Nachweises, da diess die nicht seltenen Rostflecke — Eisenoxydhydrat — zum Voraus verrathen.

Auch verschiedene Gasarten sind bereits durch Wriht [10] in diesem Meteorite von Jowa nachgewiesen. Die vorläufigen Versuche Wriht's ergaben einen Gehalt an Gas, welches fast zur Hälfte aus Kohlensäure und Kohlenoxyd ($CO_2 = 35$; $CO = 14$), im Uebrigen hauptsächlich aus Wasserstoff besteht.

Das specifische Gewicht des Steins in der inneren Masse beträgt = 3,75; das eines Rindenstückes = 3,55 bei 20° C.

Chemische Analyse.

Zur Vornahme einer chemischen Analyse stand mir etwas über 1,5 Gramm Substanz zur Verfügung. Aus dem fein zerriebenen Pulver wurde zuerst mit aller Sorgfalt das Meteoreisen mit dem Magnet ausgezogen und diess durch wiederholtes Verfahren möglichst von allen anhaftenden Gesteinstheilen befreit, alsdann besonders analysirt. Ein Theil diente zur Schwefelbestimmung, das übrige wurde zuerst mit kochender Salzsäure behandelt, der auf diese Weise zersetzte Antheil und ebenso der unzersetzte mittelst Barythydrat aufgeschlossene weiter analysirt.

Er ergab sich hierbei folgendes Resultat:

Das Gestein besteht aus

Meteoreisen	12,32
Troïlit	5,25
in Salzsäure zersetzbarem Theil	48,11
in Salzsäure unzersetzbarem Theil	34,32
	100,00.

---

10) The Americ. Journ. o. sc. a. arts. J. Dana a. Silliman May 1875. Vol. IX. Nr. 54. p. 459; auch Ann. d. Phys. u. Chem. Ergänz. Bd. VII Stück 2.

Das Nickeleisen besteht ausser Spuren von Kupfer und Schwefel, letzterer wahrscheinlich von etwas anhängenden Troïlit abstammend, aus

Eisen	83,38	also annähernd Fe_5 Ni.
Nickel (etwas cobalthaltig mit Schwefel und Phosphor) .	16,62	
	100,00	

Der in Salzsäure zersetzbare Theil [11]) (ohne Meteor- und Schwefeleisen berechnet) aus

		Sauerstoff	
Kieselsäure	38,38	19,76	
Eisenoxydul	28,58	6,33	19,51
Manganoxydul	0,53	0,12	
Bittererde	31,49	12,59	
Thonerde	1,01	0,47	
Kalkerde, Alkalien, Wasser	Spuren		
	99,99		

Der in Salzsäure unzersetzte Rest besteht aus [12])

		Sauerstoff	
Kieselerde	53,96	28,74	29,68
Thonerde	2,01	0,94	
Eisenoxydul	25,18	5,57	10,29
Bittererde	8,91	3,56	
Kalkerde	4,04	1,16	
Manganoxydul	Spuren		
Chromoxyd	1,42	1,16	
Natron	2,39	0,59	0,88
Kali	1,67	0,29	
	99,58		

Was das Meteoreisen und das einfache Schwefeleisen anbelangt, so bedarf es hierüber keiner weitern Erörterungen. In dem durch Salzsäure zersetzbaren Antheil stellt sich ein

11) und 12) Diese Analysen wurden von Hrn. Assistent Ad. Schwager ausgeführt.

Sauerstoffverhältniss der Basen und Säure nahezu wie 1 : 1 heraus und es bedarf auch hier wohl kaum einer weiteren Ausführung, dass dieser Antheil von einem eisenoxydulreichem Olivin weit vorherrschend herstammt. Weit schwieriger ist die Deutung des in Salzsäure nicht zersetzbaren Restes, dessen Bestandtheile und ihre Sauerstoffverhältnisse zu keinem bestimmten Minerale passen. Diess stimmt auch vollständig mit der optischen Analyse überein, bei welcher nach Entfernung der in Salzsäure löslichen Antheile neben den Sphärochondren in ihrer sehr verschiedenartigen Beschaffenheit noch ein helles rissiges Mineral und kleine schwarze Körnchen nachgewiesen wurden. Dass die letzteren aus Chromeisen bestehen, ist nach den Resultaten der Analyse jetzt kaum mehr zu bezweifeln. Das helle, rissige Mineral gehört wohl sicher der Augitgruppe an. Ganz aussergewöhnlich ist der hohe Eisenoxydulgehalt, auch wenn man einen entsprechenden Theil als am Chromoxyd zu Chromeisen verbunden in Abzug bringt, wogegen die Armuth an Bittererde und Kalkerde auf der andern Seite auffallend ist. Der hohe Gehalt an Alkali scheint weiter mehr Bezug auf die Zusammensetzung der Kügelchen zu haben und auf deren feldspathige Zusammensetzung hinzudeuten. Gehört die Thonerde, wie wahrscheinlich, diesem Gemengtheile mit der entsprechenden Menge Kieselsäure an, so könnte schliesslich sich eine, — aber immer nur beiläufig entsprechende Zusammensetzung eines eisenreichen Augits, wie solcher in den Eukriten, z. B. dem von Juvinas gefunden wird, herausstellen. Immerhin scheint die nähere Natur dieses augitischen Gemengtheiles schwierig ermittelt werden zu können. Obwohl die Analyse, welche J. L. Smith[13]) von dem Jowa-Meteoriten mittheilt, nicht genau mit der obigen stimmt,

13) Comptes rendus d. s. d. l'Acad. Tom. LXXX. Nr. 23. 1875. p. 1452.

so wird doch auch in dieser ein ungewöhnlich hoher Eisenoxydulgehalt in dem in Säuren unlöslichen Antheil nämlich 27,41 % angegeben. Des Vergleichs wegen folgen hier die Smith'schen Angaben:

Der ganze Stein besteht aus:

Steinige Masse	81,64
Troïlit	5,82
Nickeleisen	12,54
	100,00

Der steinige Antheil enthält:

A) 54,15 in Säuren zersetzbare,
B) 45,85 in Säuren unzersetzbare Substanzen.
   100,00

Diese bestehen nun weiter

	A.		B.
Kieselsäure	35,61	. .	55,02
Eisenoxydul	27,20	. .	27,41
Magnesia	33,45	. .	13,12
Thonerde	0,71	. .	0,84
Alkalien, Eisen etc. . .	1,45	. .	2,01.

Darnach berechnet Smith die Zusammensetzung des Meteoriten aus:

Olivin	44,09
Pyroxen	37,55
Troïlit	5,82
Nickeleisen . . .	12,54
	100,00.

Dabei haben die runden Kügelchen keine weitere Berücksichtigung gefunden, was gewiss nicht naturgemäss erscheint, da sich diese Kügelchen nicht ohne Weiters als aus Augit bestehend ansehen lassen.

Unter den bisher analysirten Chondriten ist nur jener

von Tadjera von einer ähnlichen Zusammensetzung [14]), jedoch kieselsäureärmer und kalkreichen.

Fasst man die Ergebnisse der Untersuchung des Steinmeteoriten von Jowa zusammen, so berechtigen sie zu folgenden Schlüssen:

1) Die Steinmasse besteht aus unregelmässigen Mineralsplitterchen von Olivin und einer augitähnlichen Substanz, welche von einem zertrümmerten Gestein hergenommen scheinen. Denselben sind einzelne aus verschiedenen Mineralien zusammengesetzte Stückchen beigemengt. Auch scheint eine feldspathige Substanz in geringer Menge vorhanden zu sein. Fein zerriebene Theilchen dieser Mineralien scheinen das Kittmittel abzugeben.

2) Die rundlichen Kügelchen machen neben den erwähnten Mineraltheilchen einen wesentlichen Theil der Substanz des Steins aus. Sie gehören theils dem Olivin an, theils stellen sie lamellare Verwachsungen von Mineralien dar oder bestehen aus strahlig fasriger Masse. Ein Theil derselben scheint aus feldspathiger Substanz zu bestehen. Ihre Form verdanken sie einer mechanischen Abrundung.

3) Die Meteoreisenkörnchen liegen so zwischen den Mineralsplitterchen und Kügelchen angeschmiegt, als seien sie erst nachträglich durch Reduction entstanden.

4) Von Glas- oder Lava-ähnlichen Beimengungen (die Schmelzrinde ausgenommen) ist in dem Gestein nichts zu finden. Es ist kein aus dem Schmelzfluss hervorgegangenes, krystallinisches, sondern ein klastisches Gestein, dessen Gemengtheilchen nicht die Eigenschaften einer vulkanischen Asche an sich tragen.

---

14) Rammelsberg, D. chem. Natur d. Meteoriten. S. 157.

Verzeichniss der eingelaufenen Büchergeschenke.

Von der St. Gallischen naturwissenschaftlichen Gesellschaft in St. Gallen:

Bericht über die Thätigkeit derselben während des Vereinsjahres 1873—74. 8.

Von der Schweizerischen naturforschenden Gesellschaft in Chur:

Verhandlungen. 57. Jahresversammlung. Jahresbericht 1873–74. 8.

Von der Naturforschenden Gesellschaft in Bern:

Mittheilungen aus dem Jahre 1874. 8.

Von der k. k. Gesellschaft der Aerzte in Wien:

Medicinische Jahrbücher, Jahrg. 1875. 8.

Von der k. Landwirthschaftlichen Centralschule in Weihenstephan:

a) Jahresbericht pro 1874—75. 8.
b) Mittheilungen aus den Weihenstephaner Arbeiten. Zum Jahresbericht 1874—75. 8.

Von der Schlesischen Gesellschaft für vaterländische Cultur in Breslau

a) 52. Jahresbericht vom Jahre 1874. 8.
b) Festgruss an die 47. Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte den 18. September 1874. 8.

Vom Osservatorio della R. Università in Turin:

Bolletino Meteorologico ed Astronomico. Anno VIII. 1873. 4.

Vom Institut Royal Grand-Ducal in Luxemburg:

Publications. (Section des Sciences naturelles) Tom. XV. 1875. 8.

Von der Société botanique de France in Paris:

Bulletin. Tom. XXII. 1875. Comptes rendus des séances. 1. 1875. 8.

Von der Société impériale des naturalistes in Moskau:

Bulletin. Année 1875. 8.

Von der Royal Society of Victoria in Melbourne:

Transactions and Proceedings Vol. XII. 1874. 8.

Von der Sociedad de historia natural in México:

La Naturaleza. Periodico cientifico. Tom. III. 6—15. 1874. 4.

Von der Linnean Society in London:

a) Transactions. Vol. XXX. 1875. 4.
b) Transactions. 2. Serie. Zoology. Vol. 1. 2. Serie. Botany. Vol. 1. 1875. 4.

Von der Zoological Society in London:

a) Transactions. Vol. IX. 1875. 4.
b) Revised List of the vertebrated animals. Supplement 1872—74. 8.

Von Ferd. Dümmler's Verlagsbuchhandlung in Berlin:

Repertorium der Naturwissenschaften. Jahrg. I. 1875. 4.

Von der Commission zur wissenschaftlichen Untersuchung der deutschen Meere in Kiel:

Jahresbericht für die Jahre 1872. 1873. II. und III. Jahrg. Berlin 1875. Fol.

Von der Naturhistorischen Gesellschaft in Hannover:

23. und 24. Jahresbericht f. d. J. 1872—73 und 1873—74. 8.

Von der naturforschenden Gesellschaft in Emden:

a) Kleine Schriften. Nr. 17. Ergebnisse der Witterungsbeobachtungen von 1864—1873, von M. A. F. Prestel. Hannover 1875. 4.
b) 60. Jahresbericht 1874. 8.

Vom Siebenbürgischen Verein für Naturwissenschaften in Hermannstadt:

Verhandlungen und Mittheilungen. XXV. Jahrg. 1875. 8.

Vom Zoologisch-mineralogischen Verein in Regensburg:

a) Correspondenz-Blatt. Jahrg. 28. 1874. 8.
b) Abhandlungen. Heft X. München 1875. 8.

Von der deutschen geologischen Gesellschaft in Berlin:

Zeitschrift. Bd. XXVII. 1875. 8.

Von der Geographischen Gesellschaft in Wien:

Mittheilungen. Bd. XVII. (N. F. Bd. VII) 1874. 8.

Von der Sternwarte in Prag:

Astronomische Beobachtungen. Jahrg. 35. 1875. 4.

Von der Sternwarte des eidgenössischen Polytechnikums in Zürich:

Schweizerische meteorologische Beobachtungen. 1873. 1874. 4.

Von der Neuen zoologischen Gesellschaft in Frankfurt a/M.:

Der zoologische Garten. Zeitschrift. XVI. Jahrg. 1875. 8.

Von der Redaction des Archivs der Mathematik in Greifswald:

Archiv der Mathematik und Physik. Theil 58. Leipzig 1875. 8.

Von der American Pharmaceutical Association in Philadelphia:

Proceedings at the 22d annual Meeting held in Louisville, Ky., 1875. 8.

Von der American Academy of Arts and Sciences in Boston:

Proceedings. Vol. IX (New Series Vol. I) 1873—74. 8.

Von der California Academy of natural Sciences in San Francisco:

Proceedings. Vol. III. 1867. 8.

Von der American Association for the advancement of Science in Cambridge:

Proceedings. 22d Meeting held at Portland, Maine, August 1873. Salem 1874. 8.

Von der Society of natural Sciences in Buffalo:

Bulletin. Vol. II. 1874. 8.

Von der Redaction des American Journal of Science and Arts in New-Haven:

The American Journal of Science and Arts. III. Series. Vol. VII. Nr. 42, Vol. VIII. Nr. 43—48, Vol. IX. Nr. 49—51. 1874—75. 8.

Von der Sociedad de historia natural in Mexico:

La Naturaleza. Periodico cientifico. Tom. III. 1874. 4.

Vom Bureau of Navigation in Washington:

The American Ephemeris and Nautical Almanac for the year 1877. 1874. 8.

Vom Departement of Agriculture in Washington:

a) Report of the Commissioner of Agriculture for the year 1872 and 1873. 8.
b) Monthly Reports of the Departement of Agriculture for the year 1873. 8.

Von der Zoological Society in Philadelphia:

The 3d annual Report. 1875. 8.

Von der Société des sciences physiques et naturelles in Bordeaux:

Mémoires. Tom. X. 1875. 8.

Vom Peabody Institute in Baltimore:

8th annual Report, June 3, 1875. 8.

Von der Société Khédiviale de géographie in Alexandrien:

a) Statuts. 1875. 8.
b) Discours d'inauguration par G. Schweinfurth. 1875. 8.

Von der Zoological Society in London:

a) Proceedings for the year 1874 and 1875. 8.
b) Transactions, Vol. IX. 1875. 4.

Von der Chemical Society in London:

Journal. 1875. 8.

Vom R. Osservatorio die Brera in Mailand:

Pubblicazioni No. VIII. Resoconto delle operazioni fatte a Milano nel 1870. 4.

Vom Ungarischen Karpathen-Verein in Késmark:

Jahrbuch. II. Jahrg. 1875. 8.

Vom Museò civico di storia naturale in Genua:

Annali. Vol. VI. 1874. 8.

Vom Physikalischen Central-Observatorium in St. Petersburg:

Annalen. Jahrg. 1873. 4.

Von der Redaction des Cosmos in Turin:

Cosmos. Vol. III. 1875. 4.

Von der Nederlandschen botanischen Vereeniging in Nijmegen:

Nederlandsch kruidkundig Archief. Verslagen en Mededeelingen. II. Serie. 2. Deel. 1875. 8.

Vom War Departement, Office of the Chief Signal-Officer in Washington:

Daily Bulletin of Weather-Reports for the Month of January 1873. 4.

Von der Redaction des American Chemist in New-York:

The American Chemist. Vol. VI. 1875. 8.

Von der Society of Natural History in Boston:

a) Proceedings. Vol. XVII. 1874—75. 8.
b) Memoirs. Vol. II. Part. III. IV. 1874—75. 4.
c) Jeffries Wyman. Memorial Meeting of the Boston Society of Natural History, Oct. 7. 1874. 8.
d) Archaeological Researches in Kentucky and Indiana, 1874. By F. W. Putnam. 1875. 8.
e) 8^{th} annual Report of the Trustees of the Peabody Museum of American Archaeology and Ethnology. Cambridge 1875. 8.

Vom Essex Institute in Salem:

Bulletin. Vol. VI. 1874. 8.

Von der Ohio State Agricultural Society in Columbus:

28. Jahresbericht der Staats-Ackerbau-Behörde von Ohio für d. J. 1873. 8.

Von der Wisconsin Academy of Sciences, Arts and Letters in Madison:

Transactions. Vol. II. 1873—74. 8.

Von der American Association for the advancement of science in Salem:

Proceedings. 23[d] Meeting held at Hartford. August 1874. 8.

Vom U. S. Naval Observatory in Washington:

Astronomical and meteorological Observations made during the year 1872. 4.

Vom War Departement, Surgeon General's Office in Washington:

Circular Nr, 8. A Report on the Hygiene of the U. S. Army. 1875. 4.

Von der Academy of natural Sciences in Philadelphia:

Proceedings. 1874. 8.

Vom Departement of Agriculture of the U. S, of America in Washington:

Monthly Reports for the year 1874. 8.

Von der Société géologique de Belgique in Liége:

Annales. Tom. I. 1874. 8.

Vom Herrn Giebel in Halle:

Zeitschrift für die gesammten Naturwissenschaften. Neue Folge. 1875. Band XI. Berlin 1875. 8.

Vom Herrn Ernst Häckel in Jena:

Die Gastrula und die Eifurchung der Thiere. 1875. 8.

Vom Herrn Gerhard vom Rath in Bonn:

a) Mineralogische Notizen. Berlin 1875. 8.
b) Ueber merkwürdige Verwachsungen von Quarzkrystallen auf Kalkspath von Schneeberg in Sachsen. Leipzig 1875. 8.
c) Beiträge zur Petrographie. Berlin 1875. 8.

Vom Herrn A. W. Volkmann in Halle:

Zur Mechanik des Brustkastens. 1875. 8.

Vom Herrn Kronecker in Berlin:

a) Ueber quadratische Formen von negativer Determinante. 1875. 8.
b) Ueber die algebraischen Gleichungen, von denen die Theilung der elliptischen Functionen abhängt.

Vom Herrn P. Riccardi in Modena:

Biblioteca Matematica Italiana. Fasc. 3. (Vol. II) 1875. 4.

Vom Herrn G. Tschermak in Wien:

Die Bildung dor Meteoriten und der Vulcanismus. 1875. 8.

Vom Herrn Robert Wiedersheim in Würzburg:

Salamandrina perspicillata und Geotriton fuscus. Versuch einer vergleichenden Anatomie der Salamandrinen. Genua 1875. 8.

Vom Herrn Adolph Wüllner in Aachen:

Lehrbuch der Experimentalphysik. 3. Auflage. Bd. III. Leipzig 1875. 8.

Vom Herrn Hermann Kolbe in Leipzig:

Journal für praktische Chemie. N. Folge. Bd. 12. 1875. 8.

Vom Herrn Hermann Kopp in Heidelberg:

Beiträge zur Geschichte der Chemie. 3. Stück. Braunschweig 1875. 8.

Vom Herrn Albert Miller R. v. Hauenfels in Graz:

Die Gesetze der Kometen. 1875. 8.

Vom Herrn Eduard Heis in Münster:

Zodiacallicht-Beobachtungen in den letzten 29 Jahren 1847—1875. 4.

Vom Herrn Maximilian Perty in Bern:

a) Anthropologische Vorträge. Leipzig 1863. 8.
b) Blicke in das verborgene Leben des Menschengeistes. Leipzig 1869. 8.
c) Die mystischen Erscheinungen der menschlichen Natur. 2. Aufl. 2 Bde. Leipzig 1872. 8.
d) Ueber das Seelenleben der Thiere. 2. Aufl. Leipzig 1876. 8.

Vom Herrn A. Grisebach in Göttingen:

La Végétation du Globe. Tom. I. Paris 1875. gr. 8.

Vom Herrn F. V. Hayden in Washington:

a) Report of the United States Geological Survey of the Territories. Vol. VI. 1874. 4.
b) Catalogue of the Publications of the United States Geological Survey of the Territories. 1874. 8.
c) Miscellaneous Publications of the U. S. Geological Survey of the Territories. No. 3. Birds of the Northwest by Elliott Coues. 1874. 8.
d) Geographical and Geological Surveys West of the Mississippi. Report by Townsend. 1875. 8.

Vom Herrn Giovanni Omboni in Padua:

Di alcuni oggetti preistorici delle caverne di Velo nel Veronese. Milano 1875. 8.

Vom Herrn E. Regel in St. Petersburg:

Descriptiones plantarum novarum et minus cognitarum Fasc. III. 1875. 8

Vom Herrn A. Preudhomme de Borre in Brüssel:

Notes sur les empreintes d'insectes fossiles. 1875. 8.

Vom Herrn Nicolai von Kokscharow in St. Petersburg:

Materialien zur Mineralogie Russland's. Bd. VI und VII mit Atlas. in 4. 1875. 8.

Vom Herrn Frédéric Goppelsröder in Mühlhausen:

a) Étude pratique et théorique sur les outremers vert, bleu et violet. 1875. 8.
b) Note sur quelques effets de l'ozone et de la gelée. 1875. 8.

Vom Herrn E. Plantamour in Genf:

Détermination télégraphique de la différence de longitude entre la station astronomique du Simplon et les observatoires de Milan et de Neuchatel. 1875. 4.

Vom Herrn Charles Pickering in Boston:

The Geographical Distribution of Animals and Plants. 1854. 4.

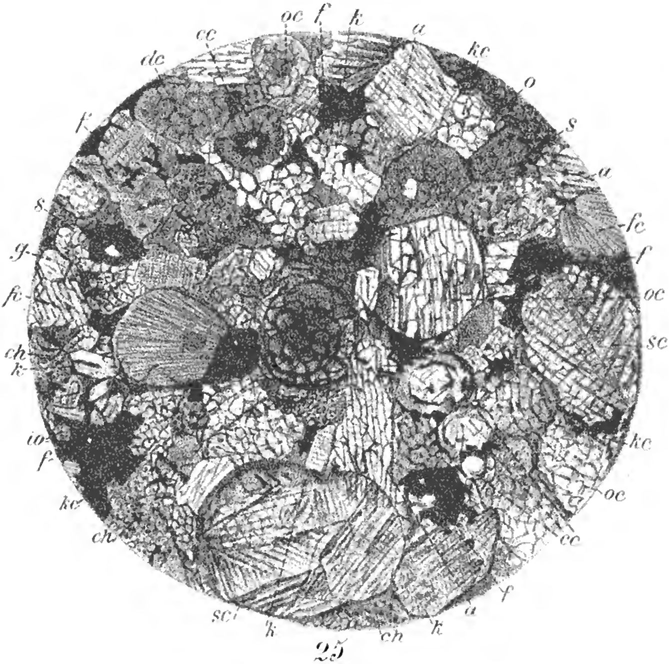
Vom Herrn Franesco Orsoni in Noto:

I microfiti ed i microzoi della chimica organica. 1875. 4.

Sach-Register.

Namen-Register.

Der Meteorstein von Jowa.



$\frac{25}{1}$

Erklärung der Buchstaben am Rande:

o Olivin,
a Augitische Theile,
f Meteoreisen,
s Schwefeleisen,
ch Chromeisen,
k Theile mit krystallartigem Umrisse,
io Olivinkörnchen im Meteoreisen,
g röthliche granatähnliche Einschlüsse,

c Sphärochondren und zwar:
cc mit concentrischer Structur,
sc mit fasriger Structur,
fc mit strahliger „
kc mit körniger „
oc aus Olivin bestehend,
dc opake feinkörnige Kügelchen.